JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN
DER
CHEMIE.

HERAUSGEGEBEN

VON

O. WALLACH, TH. ZINCKE,
R. WILLSTÄTTER UND H. WIELAND.

BAND **453.**

MIT 8 FIGUREN.

1 9 2 7

VERLAG CHEMIE, G. m. b. H., BERLIN
Printed in Germany

Digitized by Google

Alle Rechte, insbesondere das
der Übersetzung, vorbehalten.

Copyright by Verlag Chemie,
G. m. b. H., Berlin 1927.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig

Digitized by Google

Inhalt des 453. Bandes.

Seite

P. Lipp, A. Götzen und F. Reinartz. Das „Endocamphen" und seine Bedeutung für die Konstitution des Camphens . 1

Hans Meerwein, Untersuchungen über intramolekulare Atomverschiebungen in der Campherreihe 16

Arnold Blumann und Harry Schmidt, Zur Kenntnis des Verbenols 48

Johannes Scheiber, Zur Kenntnis des Hartmanilakopals . . 52

L. Ruzicka und E. Capato, Höhere Terpenverbindungen XXX. Über die Konstitution des Eudesmols 62

Heinrich Wieland und Michael Erlenbach, Über Chinovasäure I. 83

A. Windaus, Umlagerung des Cholesterins 101

Julius v. Braun, Fritz Jostes und Wilhelm Münch, Zur Kenntnis der Imidchloride und Imidbromide aliphatischer Säuren 113

W. Borsche und W. Peter, Über eine neue γ-Pyronsynthese 148

Walter Hückel und Friedrich Stepf, Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme. IV. Die Stereoisomerie des Dekahydrochinolins 163

C. Mannich und Th. Gollasch, Über intramolekulare Alkylierung bei der Bromierung δ,ε-ungesättigter Ketobasen . . 177

A. Skita und C. Wulff, Synthesen von Aminosäuren 190

K. v. Auwers, Über Isomerieverhältnisse und Umlagerungen der Acylderivate von Tetrahydro-indazolen 211

A. Binz und C. Räth, Über Arsenverbindungen der Chinolinreihe 238

Arthur Scheunert und Martin Schieblich, Über die Bildung von Vitaminen durch Bac. vulgatus und den Einfluß des p_H der Nährlösung auf die Menge des gebildeten Vitamins B . 249

Wilhelm Biltz, Über Molekular- und Atomvolumina. XIII. Beispiele aus der organischen Chemie für den Volumensatz fester Stoffe 259

Wilhelm Klemm und Li Klemm, Über Molekular- und Atomvolumina. XIV. Über die Molekularvolumina der methylierten Harnsäuren 279

A. Sieverts und A. Gotta, Bildungswärme des Kupferwasserstoffs 289

Digitized by Google

Seite

Ernst Wilke-Dörfurt, Über den Jodgehalt einiger Gesteine und seine Beziehungen zum chemischen Teil des Kropfproblems 298

W. Böttger und K. Druschke, Über einige Beispiele von induzierten Fällungen 315

Gerhart Jander und Wilhelm Brüll, Über ein Destillationsverfahren zur Abtrennung des Antimons von den Alkalien und über die Bestimmung sehr kleiner Mengen Antimon . 332

Richard Lorenz, Über das Gleichgewicht von Blei, Cadmium und ihren Chloriden im Schmelzfluß 338

Alphabetisches Autorenregister.

Auwers, K. v. 211.
Biltz, W. 259.
Binz, A. und C. Räth 238.
Blumann, A. und H. Schmidt 48.
Borsche, W. und W. Peter 148.
Böttger, W. und K. Druschke 315.
Braun, J. v., F. Jostes und W. Münch 113.
Brüll, W. siehe G. Jander.
Capato, E. siehe L. Ruzicka.
Druschke, K. siehe W. Böttger.
Erlenbach, M. siehe H. Wieland.
Gollasch, Th. siehe C. Mannich.
Gotta, A. siehe A. Sieverts.
Götzen, A. siehe P. Lipp.
Hückel, W. und F. Stepf 163.
Jander, G. und W. Brüll 332.
Jostes, F. siehe J. v. Braun.
Klemm, L. siehe W. Klemm.
Klemm, W. und L. Klemm 279.
Lipp, P., A. Götzen und F. Reinartz 1.
Lorenz, R. 339.
Mannich, C. und Th. Gollasch 177.
Meerwein, H. 16.
Münch, W. siehe J. v. Braun.
Peter, W. siehe W. Borsche.
Räth, C. siehe A. Binz.
Reinartz, F. siehe P. Lipp.
Ruzicka, L. und E. Capato 62.
Scheiber, J. 52.
Scheunert, A. und M. Schieblich 249.
Schieblich, M. siehe A. Scheunert.
Schmidt, H. siehe A. Blumann.
Sieverts, A. und A. Gotta 289.
Skita, A. und C. Wulff 190.
Stepf, F. siehe W. Hückel.
Wieland, H. und M. Erlenbach 83.
Wilke-Dörfurt, E. 298.
Windaus, A. 101.
Wulff, C. siehe A. Skita.

Digitized by Google

JUSTUS LIEBIGS
ANNALEN DER CHEMIE

453. Band

Dieser Band ist Otto Wallach zur Feier seines 80. Geburtstages (27. März 1927) im Verein mit seinen Schülern und Freunden von den Herausgebern der Annalen gewidmet.

Das „Endocamphen" und seine Bedeutung für die Konstitution des Camphens;

von *P. Lipp, A. Götzen* und *F. Reinartz.*

[Aus dem Organisch-chemischen Laboratorium der Technischen Hochschule Aachen.[1])]

(Eingelaufen am 13. Dezember 1926.)

Die letzte Periode in der Konstitutionsaufklärung des Camphens hat eine Reihe von Tatsachen zutage gefördert, welche entschieden für die Richtigkeit der Wagnerschen Camphenformel (I) sprechen. Am meisten Beweiskraft scheint uns das Ergebnis der refraktometrischen Bestimmungen zu haben, die Auwers[2]) und dann Aschan[3]) an möglichst reinem Material wiederholt haben und die übereinstimmend zeigen konnten, daß das chemisch nicht beeinflußte Camphenmolekül ein deutliches Inkrement der Molrefraktion aufweist, das, wie der eine von uns vor Jahren nachwies[4]), beim Hydrieren verschwindet, also keine durch das bicyclische System bedingte Anomalie sein kann, und das somit durch die semicyclische Stellung der Äthylenbindung verursacht sein muß. Weniger Überzeugungskraft haben die rein chemischen Beweisführungen, da man ihnen stets entgegenhalten kann,

[1]) Vgl. Z. Ang. 39, 1186 (1926). Ferner: A. Götzen, Dissertation Techn. Hochschule Aachen 1924 und die demnächst erscheinende Dissertation von F. Reinartz, Universität Köln.

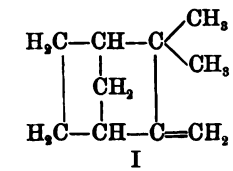
[2]) A. 387, 240, 251 (1912). [3]) A. 398, 299 (1913).

[4]) A. 382, 285 (1911).

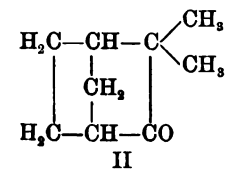
Digitized by Google

daß das chemisch reagierende Camphenmolekül bei der abnormen Umlagerungsfähigkeit des Camphenskeletts nicht mit dem chemisch unbeeinflußten identisch zu sein braucht.

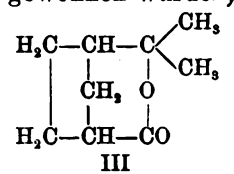
Die Spaltung durch Ozonisieren hat insofern kein ganz eindeutiges Resultat ergeben, als neben wenig Formaldehyd nur rund 30 Proc. des zu erwartenden Camphenilons (II) isoliert werden konnten, während rund 50 Proc. der Ozonidspaltprodukte aus Dimethyl-nor-campholid (III), also einem anormalen Reaktionsprodukt bestanden.[1]) Das Ergebnis der Nitrosierung des Camphens wies entschieden auf die semicyclische Lage der Äthylenbindung hin, da sie außer verschiedenen Nebenprodukten bis rund 50 Proc. d. Th.[2]) an ω-Nitrocamphen (IV) lieferte, dessen Nitro-äthylenstruktur sichergestellt ist.[3]) Am sinnfälligsten ist aber wohl die Beweisführung von Buchner und Weigand, die Diazoessigester an Camphen addierten[4]) und die dabei entstehende 2,2-Dimethyl-nor-camphan-3-spiro-cyclancarbonsäure (V) zur 1,1,2-Cyclopropan-tricarbonsäure (VI) abbauten; freilich darf nicht verschwiegen werden, daß dieses für die semicyclische Natur des Ausgangsmaterials entscheidende Abbauprodukt nur mit rund 1 Proc. Ausbeute durch eine ziemlich gewaltsame Oxydationsreaktion in mineralsaurer Lösung gewonnen wurde.[5])



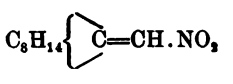
I



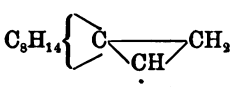
II



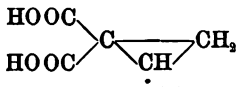
III



IV



V



VI

[1]) Harries u. Palmén, B. 43, 1432 (1910). Wir wählen hier an Stelle der wenig glücklichen Bezeichnung „δ-Oxy-camphenilonsäure-lacton" [Semmler, B. 42, 246 (1909)] die von Komppa u. Hintikka [B. 42, 898 (1909)] angegebene.

[2]) May, Dissertation Techn. Hochschule Aachen 1910, S. 23.

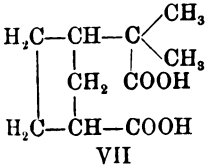
[3]) Jagelki, B. 32, 1498 (1899); P. Lipp, A. 399, 241 (1913).

[4]) B. 46, 759 (1913).

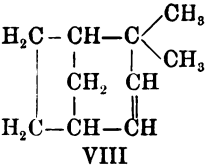
[5]) Weigand, Dissertation, Universität Würzburg 1913, S. 40.

Digitized by Google

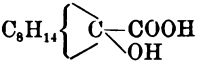
Eine wesentliche Schwierigkeit bestand bekanntlich bisher nur darin, die Bildung der Camphen-camphersäure (VII), die das Hauptprodukt der alkalischen Oxydation bildet, aus der „Methylenform" des Camphens zu deuten. Aschan faßte daher das Camphen als ein Endocamphen[1]) der Formel VIII auf unter der Voraussetzung, daß sich seine Camphen-camphersäureformel als richtig erweisen sollte.[2]) Ihre Richtigkeit konnte der eine von uns vor Jahren durch die Synthese bestätigen.[3]) Trotzdem lag aber für die daraus gefolgerte Annahme der Endocamphenformel kein zwingender Grund mehr vor, seit Langlois die wichtige Beobachtung gemacht hatte[4]), daß Camphen, unter Vermeidung freien Alkalis mit Permanganat oxydiert, keine faßbaren Mengen Camphen-camphersäure liefert, sondern nur die Oxydationsprodukte der Methylenform: α-Oxycamphenilansäure (IX) und Camphenilon (II). Damit hatte die Auffassung, daß die Bildung der Camphen-camphersäure von einer Erweiterung des einen Fünfringes im Camphen zum Sechsring begleitet sei[5]), wesentlich an Wahrscheinlichkeit gewonnen, zumal da schon vorher von Hintikka die Tendenz des Camphensystems zu einer solchen Ringerweiterung am Übergang von α-Oxycamphenilansäure in Carbo-camphenilonon (X) nachgewiesen war.[6])



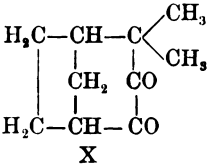
VII



VIII



IX



X

[1]) Wir wählten diesen Trivialnamen für den Kohlenwasserstoff der angegebenen Struktur, um die genetischen Beziehungen zum Camphen und die Lage der Äthylenbindung zum Ausdruck zu bringen, obwohl das Kohlenstoffskelett von dem des Camphens verschieden ist.

[2]) A. 375, 349 (1910). [3]) P. Lipp, B. 47, 871 (1914).

[4]) Ann. IX. s. 12, 300 (1919).

[5]) Vgl. P. Lipp, A. 399, 246 Anm. 2 (1913) u. Aschan, A. 398, 307 (1913).

[6]) B. 47, 512 (1914).

Digitized by Google

Trotzdem also der vorbehaltlosen Annahme der Wagnerschen Camphenformel kaum mehr etwas im Wege stand, empfanden wir es doch als eine Lücke in der Beweiskette, daß man bisher das Endocamphen der Formel VIII noch nicht hergestellt hat, um es in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit dem gewöhnlichen Camphen zu vergleichen. Der Aufbau des lange gesuchten Kohlenwasserstoffes ist uns schließlich auf folgendem Wege gelungen.

Bei der Kalischmelze des ω-Bromcamphens (XI) tritt als Nebenprodukt ein Keton, $C_{10}H_{16}O$, auf, das der eine von uns durch Oxydation quantitativ zur Camphen-camphersäure aufspalten konnte und deshalb mit Vorbehalt als R-Homocamphenilon (XII) ansprach.[1]) Wir haben zunächst diesen Versuch mit optisch inaktivem Material wiederholt und durch genaue Identifizierung der Camphen-camphersäure das früher gewonnene Resultat sichergestellt. Daß im R-Homocamphenilon der Oxogruppe eine Methylengruppe benachbart ist, haben wir zunächst durch die Herstellung eines sehr gut krystallisierenden Monobromketons, dann aber vor allem durch die Gewinnung der entsprechenden Oxymethylenverbindung nachgewiesen. Von dieser möge als merkwürdig erwähnt sein, daß sie an der Luft eine langsame Autoxydation zu Ameisensäure und Camphen-camphersäure erleidet. Unentschieden blieb dabei noch, welche Lage die Gruppe $-CH_2-CO-$ innerhalb des Sechsringes einnimmt. Wir konnten jedoch nachweisen, daß Natriumamid in siedendem Benzol keine nachweisbare Ringsprengung bewirkt, wie es nach Semmlers Regel der Fall sein müßte, wenn die Oxogruppe dem quartären C-Atom, also der i-Propylgruppe benachbart stünde[2]); damit war die Formel XII so gut wie sichergestellt.

Es lag natürlich nahe, über die i-Nitrosoverbindung des R-Homocamphenilons hinweg den Anschluß an Hintikkas Carbo-camphenilonon zu suchen. Es gelang uns zwar, die i-Nitrosoverbindung herzustellen; aber sie war nur sehr schwer und in minimaler Menge krystallinisch zu erhalten.

---

[1]) J. pr. **105**, 55 (1922). [2]) B. **39**, 2577 (1906).

Digitized by Google

Das 1,2-Diketon daraus konnte nur qualitativ erkannt, nicht aber rein isoliert werden. Durch Oxydation ging es glatt in Camphen-camphersäure über.

Vom R-Homocamphenilon aus eröffnete sich nun ein verhältnismäßig einfacher Weg über den entsprechenden sekundären Alkohol durch Dehydratation zum „Endocamphen" (VII). Dazu reichten aber die geringen zur Verfügung stehenden Mengen des Ketons nicht aus. Wir studierten daher zunächst auf der Suche nach ergiebigeren Quellen für R-Homocamphenilon die oxydierende Hydrolyse des Dicamphenyläthers (XIII). Schon früher hat der eine von uns mitgeteilt[1]), daß dieser Divinyläther bei der Behandlung mit Chromtrioxyd in Eisessig nicht das erwartete Camphenilon, sondern ein Keton der C_{10}-Reihe liefert, dessen Identifizierung damals noch nicht möglich war, während die Hydrolyse mit Mineralsäure zu Camphenilanaldehyd führte. Wir haben neuerdings die Beobachtung gemacht, daß das durch CrO_3-Behandlung des Dicamphenyläthers gewonnene Keton $C_{10}H_{16}O$ bis auf den geringeren Drehwert identisch ist mit dem bei der Kalischmelze des ω-Bromcamphens als Nebenprodukt auftretenden Keton.[2]) Das beweist vor allem sein Abbau zur Camphen-camphersäure und die Existenz einer i-Nitrosoverbindung. Daß die Schmelzpunkte der funktionellen Derivate (Semicarbazon, Oxim) nicht übereinstimmen, nimmt bei der bestehenden optischen Isomerie nicht wunder. Während die Bildung von Camphenilanaldehyd durch Hydrolyse des Dicamphenyläthers mit Mineralsäure zu erwarten war, läßt sich die Entstehung von R-Homocamphenilon aus dem in beiden Fällen wohl zuerst auftretenden Enol der Formel XIV nur so erklären, daß dieses in schwach saurem Medium (Essigsäure) neben der in geringerem Umfange eintretenden Erlenmeyerschen Umlagerung eine Ringerweiterung zum R-Homocamphenilon erfährt. Der in Bildung begriffene Camphenilanaldehyd

---

[1]) J. pr. **105**, 60 (1922).

[2]) Die beiden Präparate mögen im folgenden als „Schmelzketon" und „Oxydationsketon" unterschieden werden.

Digitized by Google

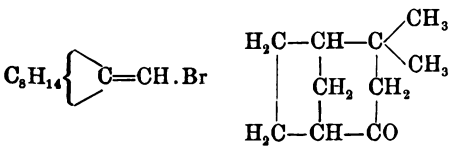
wird durch das zugesetzte Oxydationsmittel weiter verändert, während R-Homocamphenilon dem Angriff durch CrO_3 auch während seiner Bildung widersteht. Tatsächlich konnten wir einmal aus den Oxydationslaugen etwas Isocamphenilansäure (XV) isolieren; die damals zufällig getroffenen günstigen Versuchsbedingungen waren jedoch nicht mehr reproduzierbar.

Die Reduktion des R-Homocamphenilons zum R-Homocamphenilol (XVI) nach der üblichen Methode gelang uns ohne Schwierigkeit. Dabei war die Möglichkeit zur Bildung zweier Dia-Stereomerer gegeben. Trotzdem scheint wenigstens der aus „Schmelzketon" gewonnene Alkohol sterisch einheitlich zu sein, da er ein gut krystallisierendes Urethan lieferte. Die Dehydratation konnte nach drei verschiedenen Richtungen erfolgen, wenn man die Ausbildung einer Äthylenbindung zum Brückenkopf hin als unwahrscheinlich ausschließt.[1]) Wir erwarteten zunächst, daß bei der Behandlung mit $ZnCl_2$ in siedendem Benzol, also unter den gleichen Bedingungen wie bei der Camphenbildung aus Isoborneol, unter Ringverengerung gewöhnliches Camphen entstehe. Das Dehydrationsprodukt war von diesem jedoch schon rein äußerlich durch den flüssigen Aggregatzustand und den höheren Siedepunkt verschieden. Außerdem besaß es im Gegensatz zu Camphen eine vollkommen normale Molrefraktion, deren Wert nicht etwa durch zufällige Kompensation zustande kam; denn das Hydrierungsprodukt $C_{10}H_{18}$ unseres ungesättigten Kohlenwasserstoffes, das durch Aufnahme der für ein Δ berechneten Menge Wasserstoff an Platinkontakt entstand, erwies sich in refraktometrischer Beziehung ebenfalls als normal, was uns zu der Schlußfolgerung berechtigt, daß das Ringsystem des „Endocamphens" nicht etwa optische Besonderheiten bedingt. Wir legen diesem Befunde deshalb besondere Beweiskraft für die angenommene Konstitution mit endocyclischer Doppelbindung (VIII) bei, weil er am *chemisch nicht beeinflußten* Molekül

[1]) Dabei ist allerdings vorausgesetzt, daß die Bredtsche Regel [A. 437, 1 (1924)] auch auf das vorliegende Ringsystem ausgedehnt werden darf.

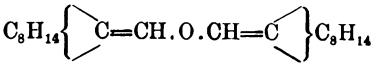
Digitized by Google

festgestellt ist.[1]) Gewöhnliches, semicyclisch ungesättigtes Camphen sowohl als eine tricyclische Verbindung, wie sie durch Dehydratation aus R-Homocamphenilol ebenfalls entstanden gedacht werden kann, hätten eine deutliche Exaltation ihrer Molrefraktion aufweisen müssen; außerdem hätte sich das letztere durch ein abweichendes Verhalten bei der Hydrierung verraten. Als Nebenprodukt der Dehydratation haben wir ferner den dimolekularen Äther $C_{10}H_{17}.O.C_{10}H_{17}$ in geringer Menge, wenn auch nicht in ganz reinem Zustand herausgearbeitet. Mit Kaliumbisulfat als Wasserabspaltungsmittel hatten wir bisher keinen Erfolg, während Essigsäureanhydrid nur das Acetat des R-Homocamphenilols lieferte. Außer diesen sauren Dehydratationsmitteln[2]) sollen später noch andere versucht werden.

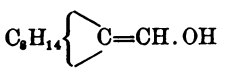


XI

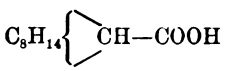
XII



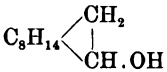
XIII



XIV



XV



XVI

Unser „Endocamphen" entfärbte Bromlösungen momentan und reduzierte, in Wasser emulgiert, Permanganat fast augenblicklich. Die Produkte dieser anscheinend kompliziert verlaufenden Reaktion sind noch nicht identifiziert, ebensowenig wie die durch Oxydation mit HNO_3 entstehenden Verbindungen. Ein Versuch, Essigsäure nach Bertram und Walbaum an Endocamphen zu addieren, führte auch bei Anwendung recht energischer Bedingungen nur spurenweise[3]) zu einem Acetat; es muß einstweilen unentschieden

[1]) Vgl. Auwers, A. 387, 241 (1912).

[2]) Auch $ZnCl_2$ zählt ja nach den neuesten Mitteilungen Meerweins [Z. Ang. 39, 1191 (1926)] zu diesen.

[3]) Auch Bornylen reagiert mit Eisessig-Schwefelsäure bedeutend langsamer als Camphen [Wagner u. Brykner, B. 33, 2122 (1900)].

Digitized by Google

bleiben, ob es sich dabei um Isobornyl- oder Homocamphenilyl-acetat handelt.

Jedenfalls glauben wir den Nachweis erbracht zu haben, daß ein Endocamphen der Formel VIII von Camphen in physikalischer und chemischer Hinsicht grundverschieden ist, womit die letzte Unsicherheit in der Konstitutionsauffassung des Camphens beseitigt sein dürfte.

Versuche.

1. Dicamphenyläther (XIII) und R-Homocamphenilon (XII) aus l-ω-Bromcamphen. Als Ausgangsmaterial diente ein technisches, schwach aktives Camphen[1]): $[\alpha]_D^{20} = -6{,}70^\circ$ (in 10-proc. alkoholischer Lösung). Nach der früher ausführlich gegebenen Vorschrift[2]) bereiteten wir uns daraus mit rund 43-proc. Ausbeute reines ω-Bromcamphen ($[\alpha]_D^{16} = -14{,}36^\circ$). Bei der Rektifikation des rohen Bromcamphens tritt stets eine geringe Menge Camphen auf, wie schon Langlois beobachtet hat.[3]) Dieses ist im Gegensatz zum Ausgangsmaterial optisch vollkommen inaktiv. Es verdankt also seine Entstehung intermediär gebildetem Isobornylbromid, dem gleichzeitig mit dem ω-2-Dibrom-camphan Bromwasserstoff durch das N-Dimethyl-anilin entzogen wird. Die Kalischmelze des ω-Bromcamphens haben wir nach den verschiedensten Richtungen variiert, sind aber schließlich zur alten Arbeitsweise als der zweckmäßigsten zurückgekehrt. Bei Einsätzen von 10 g ω-Bromcamphen war die Reaktion in der Regel nach $^1/_4$ Stunde bereits beendet. Die Ausbeute an Dicamphenyl-äther vom Siedep.$_{0,8}$ 157—160° konnten wir bis auf 60 Proc. d. Th. steigern.

An einem über Natrium in Toluol gereinigten Präparat wurde für $[\alpha]_D^{18} = -10{,}22^\circ$ (in benzolischer Lösung), $d_4^{3,4} = 1{,}0129$ und $n_D^{3,4} = 1{,}52828$ gemessen. Also:

---

[1]) Für das wiederholte freundliche Entgegenkommen der „Rheinischen Kampfer-Fabrik", welche uns größere Mengen dieses Präparates zur Verfügung stellte, danken wir auch an dieser Stelle aufrichtig.

[2]) P. Lipp, J. pr. [2] **105**, 58 (1922). [3]) l. c. S. 266.

Digitized by Google

	M_D
Gef.	87,06
Ber. für $C_{20}H_{30}O^{\leftarrow}\vdash_2$	86,47
E M_D	+ 0,59
E Σ_D	+ 0,21

Die Ausbeute an reinem *R-Homocamphenilon* — „Schmelzketon" — blieb dagegen nicht unerheblich hinter der früheren Angabe zurück, indem wir meist nur 5 Proc. d. Th. (bezogen auf ω-Bromcamphen) gewannen. Das reine Keton zeigte $[\alpha]_D^{20} = -12{,}69^0$ in 10-proc. absolut alkoholischer Lösung. Über seine pharmakologischen Eigenschaften wird seinerzeit Herr Joachimoglu an anderer Stelle berichten.

Das entsprechende Semicarbazon schmolz etwas niedriger als das früher beschriebene, das aus einem stärker aktiven Material hergestellt war, nämlich bei 210—211°[1])

2. R-Homocamphenilon aus Dicamphenyläther. Aus vielen Versuchen bildete sich schließlich folgende Arbeitsvorschrift heraus: 24 g Dicamphenyläther werden mit 25 ccm Eisessig gemischt; die zunächst entstehende Emulsion klärt sich nach einiger Zeit plötzlich. Man versetzt dann allmählich unter guter Kühlung mit 16 g CrO_3 in 40 ccm Eisessig, verdünnt mit weiteren 25 ccm Eisessig und beendet die Reaktion durch 1 stündiges Digerieren auf kochendem Wasserbad. Aus der mit Pottasche alkalisierten Reaktionsflüssigkeit bläst man das gebildete Keton mit Dampf ab, nimmt in Äther auf und verwandelt das flüssige Rohprodukt (13,7 g) ins Semicarbazon. Dieses schmilzt etwas niedriger als das des stärker aktiven „Schmelzketons", nämlich bei 201—202°. Das regenerierte Keton reinigt man durch Vakuumdestillation (Siedep.$_{12}$ 89—95°); Ausbeute 5,9 g; Schmelzpunkt rund 39°, dem Camphenilon in Geruch und Aussehen täuschend ähnlich.

$[\alpha]_D^{20} = -8{,}44^0$ (in 10-proc. absolut alkoholischer Lösung).
0,1330 g Subst.: 0,3852 g CO_2, 0,1250 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$ (152,13)	Ber. C 79,06	H 10,60
	Gef. „ 78,99	„ 10,52.

Die früher für das Semicarbazon schon gegebenen analytischen Belege haben wir ergänzt:

[1]) Schwankt etwas mit dem Heiztempo.

Digitized by Google

0,1736 g Subst.: 31,1 ccm N (18°, 743 mm).
$C_{11}H_{19}ON_3$ (209,15) Ber. N 20,10 Gef. 20,46.

Zur weiteren Identifizierung haben wir 1 g des „Oxydationsketons" in der gleichen Weise mit $KMnO_4$ oxydiert, wie früher für „Schmelzketon" beschrieben.[1]) Die isolierte Camphen-camphersäure schmolz nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 134,5—135,5° und wies den gleichen Krystallhabitus auf wie d,l-cis-Camphen-camphersäure. Schmelzpunkt der Mischprobe 135—137°.

3. d,l-cis-Camphen-camphersäure (VII) aus d,l-R-Homocamphenilon. Wie unter 1. beschrieben, bereiteten wir uns aus d,l-Camphen (Schimmel & Co.) R-Homocamphenilon, von dessen optischer Inaktivität wir uns besonders überzeugten. Es unterschied sich nicht von dem aktiven Isomeren; sein Semicarbazon schmolz, bis zur Schmelzpunktskonstanz umkrystallisiert, bei 213–214°. Das Keton wurde mit Permanganat in der früher angegebenen Weise oxydiert. Die isolierte Camphen-camphersäure schmolz nach einmaligem Umkrystallisieren aus Wasser bei 133—133,5° korr.[2]), ihre Mischprobe mit einem inaktiven Präparat anderer Herkunft (Schmelzp. 136—138°) bei 133—135,5°.

4. Monobrom-R-homocamphenilon, $C_{10}H_{15}OBr$. Zur Lösung von 3,3 g „Schmelzketon" in 30 ccm Tetra-chlorkohlenstoff ließen wir etwas mehr als die berechnete Menge Brom langsam zutropfen. Die Reaktion kommt nur langsam in Gang, verläuft aber dann sehr lebhaft. Wir saugten das Lösungsmittel im Vakuum ab, nahmen den teigigen Rückstand in Äther auf und entsäuerten mit Bicarbonatlösung. Eine Vakuumdestillation (Siedep.$_{0,6}$ 106—115°) lieferte uns 4,35 g eines nur schwach gelb gefärbten, bald erstarrenden Destillates, das wir nach dem Abpressen auf Ton aus Methanol umkrystallisierten: weiße, glänzende Prismen, Schmelzp. 112—113° (konstant); Ausbeute 1,95 g; spielend löslich in heißem Alkohol und warmem Petroläther.

---

[1]) J. pr. [2] **105**, 63 (1922).

[2]) Eine weitere Reinigung war wegen Substanzmangels nicht möglich.

Digitized by Google

0,2285, 0,1921 g Subst.: 0,1855, 0,1572 g AgBr.

$C_{10}H_{15}OBr$ (231) Ber. Br 34,60 Gef. 34,55, 34,82.

5. Oxim des R-Homocamphenilons, $C_{10}H_{17}ON$. a) Aus „Schmelzketon" in der üblichen Weise bereitet, bildete es nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methanol dünne weiße Platten vom Schmelzp. 99—99,5°.

0,2053, 0,2007 g Subst.: 14,9 ccm N (18,5°, 742 mm), 14,55 ccm N (20°, 743,5 mm).

$C_{10}H_{17}ON$ (167,15) Ber. N 8,38 Gef. 8,3, 8,3.

b) Aus „Oxydationsketon". Das sirupöse, farblose Rohprodukt setzte nach der Destillation (Siedep.$_{0,5}$ 104—105°) und mehrtägigem Stehen allmählich Krystalle ab, deren Schmelzpunkt durch Umkrystallisieren bis auf 103—103,5° zu treiben war. Bei erneutem Schmelzen lag er aber stets bei 82°, der gleichen Temperatur, bei welcher die Mischprobe der beiden Oxime schmilzt. Worauf diese eigentümlichen Erscheinungen beruhen, ist zurzeit noch nicht einwandfrei festgestellt.

4,004 mg Subst.: 0,297 ccm N (18,5°, 743 mm).

$C_{10}H_{17}ON$ (167,15) Ber. N 8,38 Gef. 8,49.

6. Iso-nitroso-R-homocamphenilon, $C_{10}H_{15}O_2N$. Die Lösung von 5 g „Oxydationsketon" in 25 ccm absolutem Äther gaben wir zunächst zu 0,8 g Natriumstaub und trugen dann unter Eiskühlung und kräftigem Schütteln portionsweise 3,9 g reines Amylnitrit ein. Nach längerem Stehen wurde mit Eis zersetzt. Aus der mit Äther wiederholt gewaschenen, tiefrot gefärbten alkalischen Lösung fällte Essigsäure das zähflüssige rohe Isonitrosoketon, das wir in Äther mit Bicarbonat entsäuerten. Unter 0,6 mm Druck ging die eine Hälfte bei 130—135° als schwach gelbes, dickliches Öl über, während die andere Hälfte einen pechartigen Rückstand bildete. Trotzdem das Destillat in wäßriger Natronlauge mit roter Farbe vollkommen in Lösung ging, bestand es nicht aus reinem Isonitrosoketon, wie die zu hohen Stickstoffwerte erkennen ließen. Erst nach mehrwöchentlichem Stehen setzte eine Krystallisation ein, die sich durch Zugabe von wenig absolutem Äther vermehren ließ. Aus

Digitized by Google

wenig verdünntem Methanol umkrystallisiert, bildete die Isonitrosoverbindung schließlich körnige Krystalle; Schmelzpunkt 144—145°, korr. (Sintern ab 140°) mit allen typischen Eigenschaften. Reinausbeute: 20 mg.

4,410 mg Subst.: 0,297 ccm N (18,5°, 751 mm).
$C_{10}H_{15}O_2N$ (181,13) Ber. N 7,74 Gef. 7,79.

Die Verwendung von Natrium-amid in Benzol und von Äthylnitrit lieferte keine besseren Resultate.

Als wesentlich möge hervorgehoben werden, daß bei der Herstellung von R-Homocamphenilon-natrium mit $NaNH_2$ 2 Stunden in benzolischer Lösung gekocht wurde, ohne daß faßbare Mengen eines Ringspaltungsproduktes (Säureamides) auftraten.

Zur Gewinnung des entsprechenden 1,2-Diketons kochten wir 2 g rohes Isonitroso-keton mit 25 ccm 40-proc. Formalinlösung und 1 ccm konzentrierter Salzsäure 1 Stunde lang, bliesen mit Wasserdampf ab und nahmen nach dem Sättigen mit Ammonsulfat in Äther auf. Das Reaktionsprodukt, ein citronengelber Sirup, setzte nach 14 Tagen geringe Mengen farbloser Krystalle ab, die in Äther und kaltem Methanol schwer löslich waren und nach dem Umkrystallisieren aus Benzol bei 138—139° unter Gelbfärbung schmolzen. Ihre nähere Untersuchung steht noch aus. Die Hauptmenge des rohen 1,2-Diketons lieferte bei der Oxydation mit H_2O_2 in Eisessig[1]) Camphen-camphersäure vom Schmelzp. 132—133,5°, dürfte also im wesentlichen aus Carbocamphenilonon bestanden haben.

7. *Oxymethylen-R-homocamphenilon*, $C_{11}H_{16}O_2$. Wir gaben 5 g „Schmelzketon" in 19 ccm absolutem Äther zu 0,8 g Natriumstaub unter wenig Äther und ließen dann bei −15° 4,4 g reines Amylformiat unter Schütteln zutropfen.

Nach 12 stündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur zersetzten wir mit 25 g Eis und arbeiteten in der üblichen[2]) Weise auf. Die rohe Oxymethylenverbindung ging unter 0,5 mm bei 75—76° als farbloses Öl über, das in Kältemischung leicht krystallin erstarrte, bei Zimmertemperatur jedoch teilweise wieder auftaute. Reinausbeute 2 g = 33,8 Proc. d. Th.; sie zeigte tiefviolette Eisenchloridreaktion.

---

[1]) Nach Hintikka, B. 47, 512 (1914).
[2]) Vgl. Bishop, Claisen u. Sinclair, A. 281, 395 (1894).

Digitized by Google

0,2349 g Subst.: 0,6290 g CO_2, 0,1899 g H_2O.

$C_{11}H_{16}O_2$ (180,13)	Ber.	C 73,28	H 8,95
	Gef.	„ 73,03	„ 9,05.

Das entsprechende p-Toluidinderivat[1]) konnten wir nicht in krystallisierter Form gewinnen.

Nach mehrmonatlichem Stehen in lose verschlossenem Gefäß hatte sich eine Probe der Oxymethylenverbindung zunächst unter Gelbfärbung verflüssigt und schied dann Krystalle aus, die wir durch Anreiben mit wenig Benzol von anhaftender Schmiere befreiten und zweimal aus heißem Wasser umkrystallisierten: matte, körnige Krystalle von markasitähnlichem Habitus, Schmelzp. 133,5—134,5° korr., die in Soda löslich waren und mit d,l-Camphen-campher-säure (Schmelzp. 136,5—138°) einen Mischschmelzpunkt von 135—138° gaben. Außerdem war etwas Ameisensäure entstanden, die sich durch die saure Reaktion und den charakteristischen Geruch zu erkennen gab.

8. R-Homo-camphenilol, $C_{10}H_{18}O$. 10 g „Oxydationsketon" reduzierten wir in 75 g absolutem Alkohol mit 10 g Natrium unter Steigerung der Badtemperatur von 100° auf 120—125° in der üblichen Weise.[2]) Eine anfängliche Rotbraunfärbung verschwand im Verlauf der Reaktion wieder. Das Reduktionsprodukt isolierten wir durch Dampfdestillation als eine schon im Kühler erstarrende paraffinartige Masse; $Siedep._{10}$ 107—110°[3]), der sich nach dem Abpressen auf Ton bei neuerlichem Rektifizieren nicht änderte. Ausbeute: 7,3 g = 72 Proc. d. Th. Schmelzpunkt unscharf 73—76°. Wir bemühten uns vergebens, den in den üblichen organischen Solvenzien spielend löslichen Alkohol umzukrystallisieren. Der Geruch ist schwach, camphenilolartig.

Urethan, $C_{17}H_{23}O_2N$: 0,5 g R-Homocamphenilol aus „Schmelzketon" lieferten mit 0,5 g Phenyl-isocyanat in Petroläther nach 2stündigem Kochen, Einengen auf $^1/_4$

[1]) Vgl. Bishop, Claisen u. Sinclair, A. 281, 395 (1894).

[2]) Vgl. z. B. Komppa, A. 366, 72 (1909).

[3]) Camphenilol siedet unter gleichem Druck bei 82—85°; sein Urethan schmilzt bei 104—105° korr., eine Mischprobe mit unserem Urethan bei rund 95°.

Digitized by Google

und 1-tägigem Stehen ein reichliches Krystallisat, das nach dem Abstreichen auf Ton aus verdünntem Alkohol in farblosen, platten Nädelchen, aus warmem Petroläther in haarfeinen Nadeln anschoß. Schmelzp. 119—120°.

0,1435 g Subst.: 0,3930 g CO_2, 0,1078 g H_2O.

$C_{17}H_{23}O_2N$ (273,19)	Ber.	C 74,67	H 8,49
	Gef.	„ 74,69	„ 8,41.

Das dem „Oxydationsketon" entsprechende Homocamphenilol ergab ein nicht krystallisierendes Urethan.

Acetat $C_{12}H_{20}O_2$: 1,3 g Homocamphenilol aus „Schmelzketon" wurden mit 5 ccm reinem Essigsäureanhydrid 2 1/2 Stunden in leichtem Sieden erhalten und dann auf Eis gegossen. Siedep.$_{10}$ 100—104°; farblose Flüssigkeit von angenehmem Geruch, wie Isobornylacetat.

0,1432 g Subst.: 0,3848 g CO_2, 0,1268 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O_2$ (196,16)	Ber.	C 73,41	H 10,28
	Gef.	„ 73,29	„ 9,91.

9. Endocamphen, $C_{10}H_{16}$. Wir verflüssigten 2 g R-Homocamphenilol (aus „Oxydationsketon") mit 1 g reinem Benzol und erhitzten mit 1,3 g frisch geschmolzenem[1]) und fein pulverisiertem Chlorzink mehrere Stunden auf 100°. Wir nahmen dann in etwas mehr Benzol auf, trieben nach dem Waschen und Trocknen das Lösungsmittel sehr vorsichtig ab und fraktionierten den Rückstand im Vakuum. Die erste Fraktion, Siedep.$_{11}$ 51—56°, kochten wir 1/2 Stunde über Natrium und destillierten dann unter gewöhnlichem Druck: Siedep.$_{744,5}$ 170,6—171,6° korr. Ausbeute: 0,8 g = 45,3 Proc. d. Th.

0,2007 g Subst.: 0,6470 g CO_2, 0,2135 g H_2O.

$C_{10}H_{16}$ (136,13)	Ber.	C 88,15	H 11,85
	Gef.	„ 87,92	„ 11,90.

$d_4^{23,4} = 0{,}8957$; $n_D^{23,4} = 1{,}48442$; M_D ber. für $C_{10}H_{16}$ 43,51, gef. 43,52.

Endocamphen nimmt Brom in Chloroform mit größter Leichtigkeit auf; dabei tritt Bromwasserstoffentwicklung ein. Das rohe, ölige Bromierungsprodukt erstarrt nicht beim Ausgießen auf Eis. Salpetersäure (spez. Gew. 1,26) erzeugt beim Erwärmen ein schweres gelbes Öl und CO_2. 1-proc. wäßrige Permanganatlösung wird beim Schütteln mit Endocamphen fast momentan entfärbt; ein krystallines

[1]) Bis zur Abgabe von HCl!

Digitized by Google

Oxydationsprodukt konnten wir einstweilen nicht isolieren, sondern stellten nur fest, daß die sauren Oxydationsprodukte dem Geruche nach Fettsäuren enthalten. Wir haben außerdem versucht, an Endocamphen nach dem Verfahren von Bertram und Walbaum Essigsäure anzulagern, indem wir es wiederholt mehrere Stunden im Druckrohr bei 90 bis 100° mit Eisessig-Schwefelsäure digerierten. Beim Aufarbeiten wurde das Ausgangsmaterial größtenteils unverändert zurückgewonnen; nur ein geringer Anteil war in Reaktion getreten und lieferte eine höher siedende (Siedep.$_{12-13}$ rund 95°), wie Isobornylacetat riechende Fraktion.

Die mitgeteilten Reaktionen des Endocamphens haben zunächst nur qualitativen Charakter, da sie mit kleinsten Substanzmengen angestellt sind.

Aus den aus verschiedenen Ansätzen vereinigten höher siedenden Anteilen des rohen Endocamphens (vgl. oben) konnten wir durch wiederholtes Fraktionieren im Hochvakuum ein noch nicht ganz einheitliches, dickliches, farbloses Öl isolieren, Siedep.$_{0,15}$ 120—130°, dessen Analysenwerte auf den dem R-Homocamphenilol entsprechenden Äther hinwiesen:

$C_{20}H_{34}O$ (290,27) Ber. C 82,68 H 11,81
Gef. „ 84,35, 84,66 „ 11,47, 11,49.

10. Dihydro-endocamphen, $C_{10}H_{18}$. 2,1 g Endocamphen nahmen beim Behandeln mit Wasserstoff unter dem Kontakt von 0,5 g Platinmohr[1]) in absolutem Äther sehr leicht 355 ccm (unter Normalbedingungen) auf, während sich für eine Äthylenbindung 346 ccm berechnen. Wir führten die Hydrierung in einem doppelwandigen, von Wasser durchflossenen Gefäß aus. Das aus der Ätherlösung herausgearbeitete Hydrierungsprodukt zeigte den Siedep. 171,5 bis 173°; Ausbeute: 1,3 g = 61 Proc. d. Th.

0,1372 g Subst.: 0,4360 g CO_2, 0,1585 g H_2O.
$C_{10}H_{18}$ (138,14) Ber. C 86,87 H 13,13
Gef. „ 86,67 „ 12,93.

$d_4^{17,4}$ = 0,87706; $n_D^{17,4}$ = 1,46847. Ber. für $C_{10}H_{18}$: M_D = 43,98; gef. 43,82.

Es war gegen Brom in Chloroform vollkommen beständig.

[1]) Hergestellt nach R. Feulgen, B. 54, 360 (1921).

Digitized by Google

Untersuchungen über intramolekulare Atomverschiebungen in der Campherreihe;

von *Hans Meerwein.*

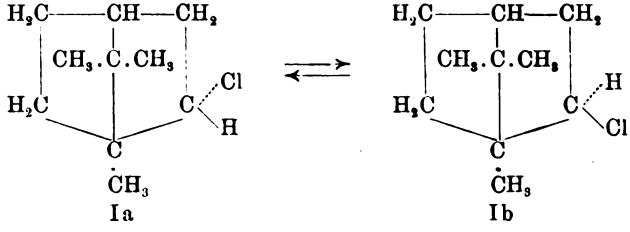
Nach Versuchen von *Otto Hammel, Arthur Serini* und *Julius Vorster.*

Mit 3 Figuren im Text.

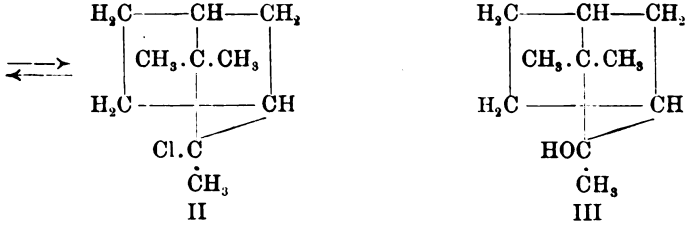
[Aus dem Chemischen Institute der Universität Königsberg.]

(Eingelaufen am 3. Januar 1927.)

Im Laufe einer Reihe von Untersuchungen über Umlagerungserscheinungen in der Campherreihe[1]) habe ich für die drei isomeren Chloride: *Bornylchlorid*, *Isobornylchlorid* und *Camphenchlorhydrat* das *Bestehen einer Gleichgewichtsisomerie* in Lösung und im Schmelzfluß einwandfrei nachgewiesen:



Ia Ib



II III

Die Umlagerungen der isomeren Chloride ineinander verlaufen *monomolekular*; sie stellen *wahre intramolekulare*

[1]) H. Meerwein u. K. van Emster, B. 53, 1815 (1920); 55, 2500 (1922); H. Meerwein u. Mitarbeiter, A. 435, 174 (1924).

Digitized by Google

Atomverschiebungen dar und können nicht auf eine aufeinanderfolgende Abspaltung und Wiederanlagerung von Salzsäure zurückgeführt werden. Dies geht besonders augenfällig aus der Tatsache hervor, daß *Bornylchlorid* und *Isobornylchlorid* (I) bei der Behandlung mit *wäßrigen Alkalien*, d. h. unter Bedingungen, welche eine Wiederanlagerung von Salzsäure und eine Wasseranlagerung an Camphen ausschließen, in das *tertiäre Camphenhydrat* (III) übergehen. Diese Reaktion kann nur durch eine primäre Umlagerung der beiden sekundären Chloride in das tertiäre *Camphenchlorhydrat* (II) und darauffolgende Hydrolyse erklärt werden.

Die *Umlagerungsgeschwindigkeit* der isomeren Chloride ineinander erwies sich in hohem Grade abhängig von der *Natur des Lösungsmittels* und zwar wächst dieselbe annähernd symbat mit deren *Dielektrizitätskonstante*. Eine besondere Rolle spielen einerseits die *Phenole*, in denen sich die Umlagerungen mit außerordentlicher Geschwindigkeit vollziehen, andererseits der *Äther*, der in genügender Menge zugesetzt, jegliche Umlagerung vollständig verhindert.

Um die allgemeine Gültigkeit dieser Ergebnisse zu prüfen, erschien es mir wünschenswert, die bisher nur bei den Chloriden untersuchten Verhältnisse auch auf *andere Säureester des Borneols, Isoborneols und Champhenhydrats* auszudehnen. Die im folgenden beschriebenen Versuche, die ich in Gemeinschaft mit den Herren Otto Hammel, Arthur Serini und Julius Vorster, schon vor einer Reihe von Jahren ausgeführt habe[1]), erstrecken sich auf die *Ester der Bromwasserstoffsäure*, der *aromatischen Sulfosäuren* und zweier *organischer Säuren*.

Um das wichtigste Ergebnis dieser Untersuchungen gleich vorwegzunehmen, so haben sich *keine prinzipiellen, sondern nur graduelle Unterschiede* zwischen den Chloriden und den übrigen Säureestern ergeben. *Bei allen untersuchten Estern* des Borneols, Isoborneols und Champhenhydrats

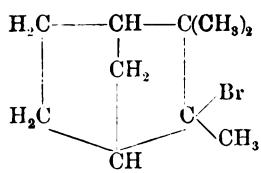
[1]) Otto Hammel, Diss. Königsberg, 1923; Julius Vorster, Diss. Königsberg, 1923.

Digitized by Google

wurde die *Fähigkeit zur wechselseitigen Umlagerung* und das *Bestehen einer Gleichgewichtsisomerie* zwischen den drei isomeren Verbindungen nachgewiesen. Die *Geschwindigkeit der wechselseitigen Umlagerung* der Isomeren ist unter gleichen äußeren Bedingungen lediglich *abhängig von der Stärke der veresterten Säure.* Sie ist am größten bei den Estern der aromatischen Sulfosäuren, und zwar bis an die Grenze der Existenzfähigkeit der Isomeren, so daß hier die Isomerie zum Teil schon in Pseudomerie übergeht, am kleinsten bei den Estern der schwachen organischen Säuren. Bei diesen ist zur Erzielung einer nennenswerten Umlagerungsgeschwindigkeit die Mitwirkung von Katalysatoren erforderlich. Der aufgefundene Zusammenhang zwischen der Umlagerungsgeschwindigkeit und der Stärke der veresterten Säure hat zu einer *einfachen und einheitlichen Auffassung von der Wirkungsweise sämtlicher Umlagerungskatalysatoren* geführt.

I. Isobornylbromid und Camphenbromhydrat.

Bei der Einwirkung von gasförmiger Bromwasserstoffsäure auf eine gesättigte, petrolätherische Camphenlösung kann man bei sorgfältigem Arbeiten das normale Anlagerungsprodukt, das tertiäre *Camphenbromhydrat*



in Form einer schneeweißen, mentholartig riechenden, stark zusammenbackenden Krystallmasse gewinnen. Hierbei ist jeder Säureüberschuß sorgfältig zu vermeiden, da derselbe eine fast augenblickliche Umlagerung des Camphenbromhydrats in das Isobornylbromid bewirkt. Aus diesem Grunde hat W. Semmler, der bereits die Einwirkung von Bromwasserstoffsäure auf Camphen untersuchte[1]), die Bildung des Camphenbromhydrats überhaupt nicht beobachtet,

[1]) W. Semmler, B. **33**, 3428 (1900).

Digitized by Google

sondern lediglich das *Isobornylbromid* vom Schmelzp. 133° isoliert, das er wegen seiner großen Reaktionsfähigkeit und der Leichtigkeit, mit der es sich in Camphen zurückverwandeln läßt, als Camphenbromhydrat betrachtete. Auch bei Anwendung aller Vorsichtsmaßregeln gelingt es niemals, ein von Isobornylbromid freies Camphenbromhydrat zu erhalten. Die besten bisher dargestellten Präparate enthielten etwa 70 Proc. Camphenbromhydrat neben etwa 20 Proc. Isobornylbromid und 10 Proc. Camphen.

Das *Camphenbromhydrat* ist bedeutend reaktionsfähiger als das Chlorhydrat. An der Luft raucht es, indem es sich sofort mit der Luftfeuchtigkeit umsetzt. Auch durch Alkohol wird es schon bei Zimmertemperatur fast momentan zerlegt, so daß es sich in alkoholischer Lösung wie freie Bromwasserstoffsäure titriert. Durch eine geringe Abänderung des bei den Chloriden ausgearbeiteten Analysenverfahrens[1]) gelingt es ohne Schwierigkeit, Camphenbromhydrat neben Isobornylbromid quantitativ zu bestimmen und so die Umlagerung der beiden Verbindungen ineinander zu verfolgen.

Die *Umlagerung des Camphenbromhydrats in Isobornylbromid* vollzieht sich schon in *festem Zustand* beim Aufbewahren im Exsiccator über Ätzkali. An einem besonders reinen Präparat beobachteten wir die in der folgenden Tabelle wiedergegebenen Umlagerungsgeschwindigkeiten. Es scheint mir bemerkenswert, daß die Umlagerung *auch in festem Zustande monomolekular* verläuft, wie die Geschwindigkeitskonstanten, die nach der bekannten Gleichung für monomolekulare Reaktionen berechnet wurden, beweisen.

Zeit in Tagen	Camphenbromhydrat %	$K = \frac{1}{t} \ln \frac{a}{a-x}$
0	62,75	—
4	50,85	0,0525
10	34,11	0,0581
30	10,63	0,0591
68	0,0	—

[1]) B. 55, 2523 (1922).

Digitized by Google

Da Gleichgewichte im festen Zustand nicht existieren, geht die Umlagerung des Camphenbromhydrats in Isobornylbromid in diesem Falle vollständig zu Ende. Die Geschwindigkeit der Umlagerung des Camphenbromhydrats in Isobornylbromid in festem Zustand ist außerordentlich abhängig von der Reinheit der Substanz. Nicht ganz reine Präparate, insbesondere solche, die nicht ganz frei sind von überschüssiger Säure, isomerisieren sich innerhalb weniger Stunden.

Bei der *Umlagerung des Camphenbromhydrats in Isobornylbromid in Lösung* zeigt sich der gleiche starke *Einfluß des Lösungsmittels*, den ich bereits beim Camphenchlorhydrat festgestellt hatte. Wie die folgende Tabelle erkennen läßt, wächst auch hier die Umlagerungsgeschwindigkeit mit der *Dielektrizitätskonstante* des Lösungsmittels. Ein Vergleich mit den bei der Umlagerung des Camphenchlorhydrats ermittelten Geschwindigkeitskonstanten, läßt die überlegene Reaktionsfähigkeit des Camphenbromhydrats erkennen.

Umlagerungsgeschwindigkeit in verschiedenen Lösungsmitteln von

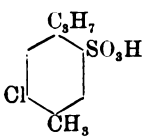
Camphenchlorhydrat → Isobornylchlorid			Camphenbromhydrat → Isobornylbromid		
Lösungsmittel	Temp.	k	Temp.	k	DE. 20° $\lambda = \infty$
Nitrobenzol .	20°	0,0397	20°	1,676	34,0
Anisol	40°	0,0247	20°	0,932	4,35
Benzol	40°	0,00396	20°	0,0420	2,25
Petroläther .	40°	0,000617	20°	0,0083	1,80
Äther	40°	sehr klein	20°	0,0028	4,63

Die Umlagerung des Camphenbromhydrats in Isobornylbromid verläuft in Lösung *nicht vollständig.* Das *Gleichgewicht* liegt in Nitrobenzollösung bei 20° bei etwa 5 Proc. Camphenbromhydrat. Demgemäß lagert sich Isobornylbromid in Lösung teilweise in Camphenbromhydrat um. Bei einem in Anisol bei 40° ausgeführten Versuch wurde das Gleichgewicht bei etwa 5 Proc. Bromhydrat gefunden.

Digitized by Google

II. Über den Chlorcymolsulfosäureester des Borneols und Isoborneols.

Durch einige Vorversuche wurde festgestellt, daß die Anlagerung aromatischer Sulfosäuren an Camphen durch geringe Wassermengen nahezu vollständig verhindert wird. Vorbedingung für die folgenden Versuche war daher die Auffindung einer Sulfosäure, die leicht in wasserfreier Form erhalten werden kann, nicht hygroskopisch ist und womöglich gute Krystallisationsfähigkeit besitzt. Eine Sulfosäure, welche alle diese Eigenschaften in sich vereinigt und außerdem leicht zugänglich ist, ist die zuerst von Klages[1]) beschriebene *2-Chlorcymol-5-sulfosäure*



Die folgenden Versuche wurden daher mit dieser Sulfosäure ausgeführt.

Die *Anlagerung der Chlorcymolsulfosäure an Camphen* erfolgt unter starker Wärmeentwicklung. Bei Einhaltung geeigneter Bedingungen erreicht die Veresterung 95 Proc.

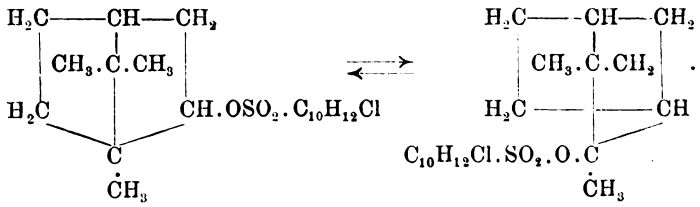
Der erhaltene Ester bildet ein farbloses Krystallpulver, das sich nicht, oder nur unter sehr großen Verlusten, durch Krystallisation reinigen läßt, da der Ester beim Auflösen bereits teilweise unter Rückbildung von Camphen und Sulfosäure gespalten wird. Auch in fester Form ist der Ester nicht lange haltbar, vielmehr zersetzt er sich je nach dem Reinheitsgrad in mehr oder weniger kurzer Zeit unter Abspaltung von Sulfosäure. Bei zweitägigem Aufbewahren eines reinen, säurefreien Präparats im Exsiccator beobachteten wir eine Spaltung von 19 Proc. Durch Alkohol wird der Ester schon bei Zimmertemperatur in wenigen Minuten vollständig zersetzt. Die Verfolgung der Zersetzungsgeschwindigkeit ließ *keine Andeutung für das Vorliegen eines Gemisches* erkennen. Ebenso wie beim Camphen-chlorhydrat

[1]) Klages, B. **29**, 315 (1896); **32**, 2555 (1899).

Digitized by Google

und -bromhydrat läßt sich die Geschwindigkeit der Alkoholyse durch Zusatz von Äther soweit verringern, daß es möglich ist, die freie Sulfosäure neben dem zersetzlichen Ester titrimetrisch zu bestimmen. Nur dadurch ist eine genauere Untersuchung des Esters möglich gewesen.

Der Ester zeigt hinsichtlich seines Verhaltens eine so *weitgehende Übereinstimmung mit dem Camphenchlorhydrat*, daß ich denselben anfangs für den Chlorcymol-sulfosäure-ester des Camphenhydrats gehalten habe. Daß dies jedoch nicht zutrifft, sondern, daß es sich bei der vorliegenden Verbindung um den *Chlorcymol-sulfosäure-ester des Isoborneols* handelt, geht aus seinem Verhalten beim Verseifen mit Natronlauge, sowie bei der Umsetzung mit Methylalkohol in Gegenwart von Kaliumcarbonat hervor. Bei der *Verseifung mit wäßriger Natronlauge* bei etwa 50° erhält man unter geeigneten Versuchsbedingungen neben Camphen ein Gemisch von etwa 85 Proc. *Camphenhydrat* und 15 Proc. *Isoborneol*. Beide Alkohole können nicht aus dem Camphen in *alkalischer* Lösung entstanden sein, sondern müssen als direkte Verseifungs- bzw. Hydrolysierungsprodukte der entsprechenden Chlorcymolsulfosäure-ester betrachtet werden. Da die Bildung des Isoborneols bei der Verseifung des unendlich viel reaktionsfähigeren Camphenhydratesters höchst unwahrscheinlich ist und auch bei anderen einwandfreien Camphenhydratestern niemals beobachtet wurde, so folgt daraus, daß der aus Camphen und Chlorcymolsulfosäure entstehende Ester als der *Chlorcymolsulfosäureester des Isoborneols* zu betrachten ist, der sich mit außerordentlicher Leichtigkeit zu dem Camphenhydratester isomerisiert:



Zu dem gleichen Ergebnis führt die *Einwirkung von Methylalkohol auf den Ester* in Gegenwart von Kalium-

Digitized by Google

carbonat. Auch hierbei entsteht neben reichlichen Mengen Camphen ein Gemisch von *Isobornylmethyläther* und *Camphenhydratmethyläther* im Verhältnis von etwa 1:3. Ein Versuch, die Konstitution des Esters durch eine Synthese desselben aus Isoborneolkalium und Sulfosäurechlorid zu erhärten, führte nicht zum Ziel, was im Hinblick auf die Labilität des Esters nicht verwunderlich ist. Als Reaktionsprodukte wurden ausschließlich Camphen und Sulfosäure erhalten.

Angesichts der außerordentlichen Reaktionsfähigkeit des Chlorcymolsulfosäure-isobornylesters, welche diejenige des Isobornylbromids bei weitem übertrifft, muß die Existenzfähigkeit des Chlorcymolsulfosäure-camphenhydratesters wenig wahrscheinlich erscheinen. In der Tat haben alle Versuche, die primäre Bildung dieses Esters bei der Anlagerung der Sulfosäure an Camphen nachzuweisen, zu einem negativen Ergebnis geführt.

Die *Tautomerie* der Halogenwasserstoffsäure-ester des Isoborneols und Camphenhydrats geht demnach bei den Sulfosäureestern in *Pseudomerie* über. Es sind nicht mehr die beiden Isomeren nebeneinander beständig, sondern nur noch der stabilere Isobornylester, der sich jedoch bei allen Umsetzungen wie ein Gemisch der beiden Isomeren verhält.

Die überlegene Reaktions- und Umlagerungsfähigkeit der Sulfosäureester zeigt sich auch bei dem *Chlorcymolsulfosäure-bornylester*, der sich leicht aus Pinen und Chlorcymolsulfosäure, sowie aus Borneol und dem Sulfosäurechlorid gewinnen läßt. Der Ester gleicht insofern dem Bornylester der Halogenwasserstoffsäuren, als er sich wie diese nicht zum Borneol verseifen läßt[1]), sondern unter der Einwirkung von Alkalien in Camphen und Sulfosäure gespalten wird. Diese Umwandlung erfolgt mit überraschender Leichtigkeit. Im Gegensatz zu dem recht beständigen Bornylchlorid und Bornylbromid zerfällt der Chlorcymolsulfosäure-bornylester

[1]) Daß sich die Bornylester aromatischer Sulfosäuren nicht zu Borneol verseifen lassen, wurde bereits von J. Ferns und A. Lapworth (Soc. **101**, 273 [1912]) nachgewiesen.

Digitized by Google

bereits beim Erhitzen auf 100°, ja sogar schon beim längeren Kochen mit Alkohol in Camphen und die Sulfosäure.[1]) Daß bei dieser Umwandlung die Zwischenstufe des Camphenhydratesters durchlaufen wird, vermochte ich dadurch zu beweisen, daß der Chlorcymolsulfosäure-bornylester beim Erhitzen mit *wäßrigen Alkalien* unter geeigneten Versuchsbedingungen neben Camphen reichliche Mengen *Camphenhydrat* und geringe Mengen eines sekundären Alkohols liefert, den ich als Isoborneol ansprechen möchte. Da eine Hydratation des Camphens zu Camphenhydrat in alkalischem Medium nicht eintritt, kann letzteres nur durch Verseifung bzw. Hydrolyse des durch Isomerisation entstandenen Camphenhydratesters gebildet sein. Die Entstehung des Isoborneols, das ich leider nicht mit absoluter Sicherheit als solches identifizieren konnte, wäre ein experimenteller Beweis dafür, daß die Isomerisation des Bornylesters zum Camphenhydratester über die Zwischenstufe des Isobornylesters erfolgt.

Aus diesem Versuche folgt, daß der Chlorcymolsulfosäure-bornylester sich auffallend leicht, wahrscheinlich über den Isobornylester, zu dem unbeständigen Camphenhydratester isomerisiert. Die umgekehrte *Umlagerung des Isobornylesters in den Bornylester* hat sich leicht verwirklichen lassen. Wenige Procente an letzterem entstehen bereits bei der Anlagerung der Chlorcymolsulfosäure an Camphen in der Kälte. Erheblich größere Mengen (etwa 40 Proc.) an Bornylester erhält man, wenn man die Einwirkung der Sulfosäure auf Camphen nicht bei Zimmertemperatur, sondern bei 60° vornimmt. In diesem Falle läßt sich der entstandene Bornylester leicht präparativ herausarbeiten. Eine direkte Isomerisation des fertigen Isobornylesters zum Bornylester läßt sich durch Auflösen desselben in flüssigem Schwefeldioxyd bewirken.

---

[1]) Dieses Verhalten gibt eine einfache Erklärung für die bereits beobachtete, aber vielfach angezweifelte direkte Umwandlung des Pinens in Camphen bei der Behandlung mit Schwefelsäure oder aromatischen Sulfosäuren.

Digitized by Google

Es wiederholen sich demnach bei den Sulfosäureestern alle diejenigen Erscheinungen, die ich bei den Halogenwasserstoffsäureestern des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrats bereits beschrieben habe. Ein Unterschied besteht lediglich in der Leichtigkeit, mit der die wechselseitigen Umlagerungen erfolgen.

Daß endlich auch der *Einfluß der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Umlagerung* bei beiden Reihen von Estern derselbe ist, ist aus der folgenden Kurventafel zu entnehmen, welche die Geschwindigkeit der Alkoholyse des Chlorcymolsulfosäure-isobornylesters, der nach dem vorhergesagten eine Umlagerung zum Camphenhydratester vorangeht, in Gegenwart verschiedener indifferenter Lösungsmittel wiedergibt.

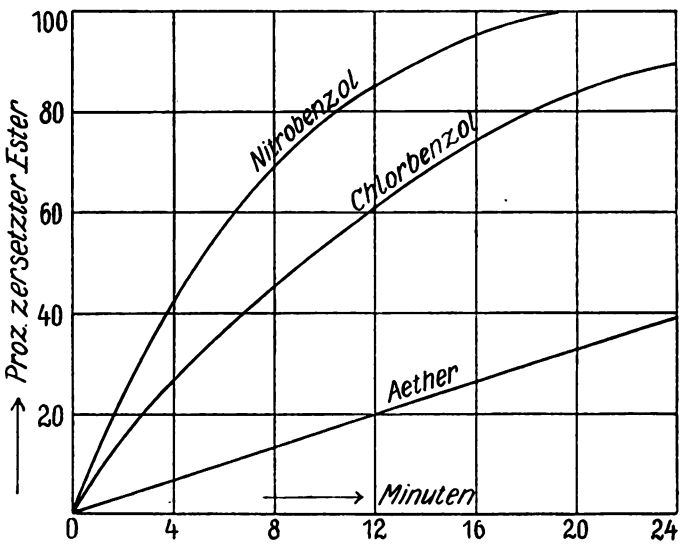


Fig. 1. Geschwindigkeit der Alkoholyse des Chlorcymolsulfosäure-isobornylesters in Gegenwart indifferenter Lösungsmittel; 0,5 g Ester, 20 ccm Lösungsmittel und 10 ccm Methylalkohol; Temp. 17°.

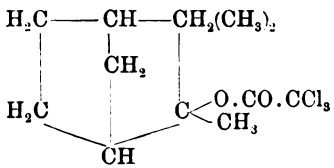
Auch hier ordnen sich die Lösungsmittel in der Reihenfolge ihrer *Dielektrizitätskonstanten.* Wieder spielt der Äther die exceptionelle, alle diese Verbindungen stabilisierende Rolle.

Digitized by Google

III. *Über die Isobornylester und Camphenhydratester der Trichloressigsäure und m-Nitrobenzoesäure.*

Nur die *starken* organischen Säuren vereinigen sich bei gewöhnlicher Temperatur mit Camphen ohne Mitwirkung von Katalysatoren. Um die durch die letzteren bedingte Komplikation zu vermeiden, habe ich meine Versuche zunächst mit der *Trichloressigsäure* begonnen.

Ich vermochte ohne besondere Schwierigkeit nachzuweisen, daß die *Einwirkung der Trichloressigsäure auf Camphen* im Prinzip in ganz gleicher Weise verläuft, wie diejenige der Halogenwasserstoffsäuren. Ebenso wie sich Salzsäure mit Camphen zunächst zu dem tertiären Camphenchlorhydrat vereinigt, so liefert auch die Trichloressigsäure mit Camphen primär den *Trichloressigsäure-camphenhydratester*



der in seinem Verhalten eine *weitgehende Ähnlichkeit mit dem Camphenchlorhydrat* besitzt. Wie dieses wird er durch Alkohol leicht zersetzt. Die Alkoholyse verläuft etwas langsamer als beim Camphenchlorhydrat. Bei 50° sind die Erscheinungen jedoch genau die gleichen wie beim Camphenchlorhydrat bei 20°. Wie dieses läßt es sich bei 50° in alkoholischer Lösung mit Natriumäthylatlösung leicht quantitativ titrieren. Die Lauge wird entsprechend der eintretenden Säureabspaltung allmählich verbraucht, so daß die alkalische Reaktion stets nach kurzer Zeit wiederkehrt, bis der gesamte Ester zersetzt ist. Nach $^1/_2$ Stunde ist die Alkoholyse praktisch vollständig. Der *Trichloressigsäure-isobornylester* wird unter diesen Bedingungen nicht angegriffen. Durch Zusatz von Äther läßt sich, ebenso wie beim Camphenchlorhydrat die Alkoholysengeschwindigkeit des Trichloressigsäure-camphenhydratesters so verringern, daß es ohne Schwierigkeit gelingt, die freie Trichloressigsäure neben dem Camphenhydratester zu titrieren. Damit

Digitized by Google

ist die Möglichkeit gegeben, die Umlagerung des Trichloressigsäure-camphenhydratesters in den Isobornylester, insbesondere den Einfluß der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Umlagerung quantitativ zu verfolgen.

Es gelingt nicht, den Trichloressigsäure-camphenhydratester frei von Säure und Isobornylester zu erhalten, da es bei der labilen Natur des Esters natürlich nicht möglich ist, den Ester durch Destillation zu reinigen, und er im Gegensatz zu dem gut krystallisierenden, bei 30—31° schmelzenden Isobornylester, auch beim Abkühlen nicht erstarrt. Für alle folgenden Versuche wurde daher ein Ester verwandt, wie er durch Einwirkung von 1 Mol. Trichloressigsäure auf etwa 2 Mol. Camphen in gesättigter, benzolischer Lösung bei etwa 20° erhalten wird. Das so gewonnene Präparat enthält etwa 70 Proc. Camphenhydratester, 10 Proc. Isobornylester und 20 Proc. freie Trichloressigsäure.

Daß es sich bei dem vorliegenden Ester tatsächlich um den Camphenhydratester handelt, wurde, abgesehen von dem typischen Verhalten bei der Alkoholyse, durch *Verseifung des Esters* mit alkoholischer Lauge bewiesen, wobei ein *Camphenhydrat* vom Schmelzp. 130—136° und der Zusammensetzung: 1,7 Proc. Camphen, 8,3 Proc. Isoborneol und 90 Proc. Camphenhydrat isoliert wurde. Auch die bei 30° in Gegenwart von Kaliumcarbonat ausgeführte *Alkoholyse* ergab nahezu reinen *Camphenhydrat-methyläther* von folgenden, für diesen Äther charakteristischen Eigenschaften[1]): Siedep.$_{12}$ 78—80°, Erstarrungsp. + 6,5°, $d_4^{2°}$ = 0,9474.

Wie beim Camphenchlorhydrat hängt auch beim Trichloressigsäure-camphenhydratester die Reaktionsfähigkeit in hohem Grade vom Lösungsmittel ab. Die folgende Fig. 2 gibt ein Bild über den *Einfluß indifferenter Lösungsmittel auf die Alkoholysengeschwindigkeit des Trichloressigsäure-camphenhydratesters.*

Ein Vergleich mit den seinerzeit mitgeteilten Untersuchungen über den Einfluß indifferenter Lösungsmittel auf

[1]) Meerwein u. Gérard, A. 435, 185 (1924).

Digitized by Google

die Geschwindigkeit der Alkoholyse des Camphenchlorhydrats zeigt die vollständige Übereinstimmung der beiden Versuchsreihen. Besonders zu beachten ist in obiger Zusammenstellung wiederum die enorme Reaktionsbeschleuni-

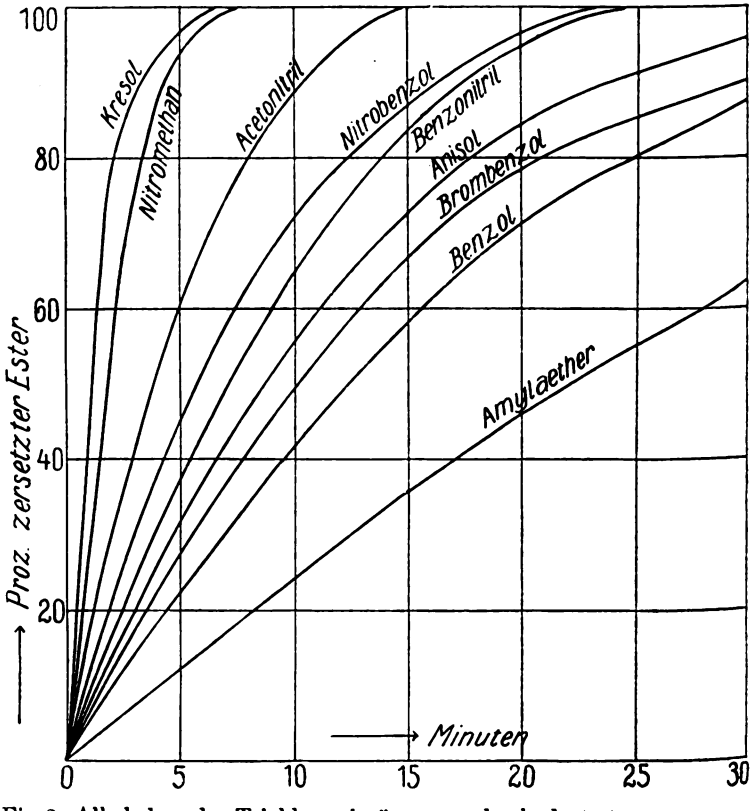


Fig. 2. Alkoholyse des Trichloressigsäure-camphenhydratesters. 10-proc. Lösungen; Verhältnis von Lösungsmittel zu Methylalkohol = 2 : 1; Temperatur 50°.

gung durch Kresol und die starke Herabminderung der Reaktionsfähigkeit durch Äther.

Ganz ähnlich äußert sich auch der *Einfluß der Lösungsmittel auf die Umlagerungsgeschwindigkeit* des Trichloressigsäure-camphenhydratesters in den Isobornylester, die mit Hilfe des oben dargelegten Analysenverfahrens quantitativ

Digitized by Google

verfolgt wurde. Die Ergebnisse dieser Untersuchung sind in folgender Fig. 3 dargestellt.

Die Umlagerungen verlaufen insofern nicht sehr glatt und eindeutig, als der Camphenhydratester beim Auflösen

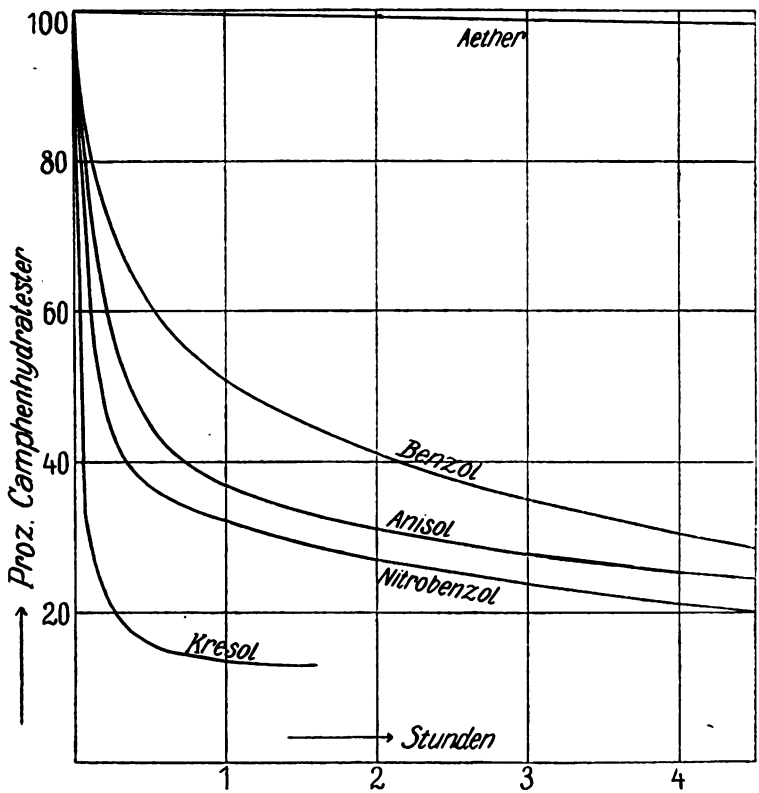


Fig. 3. Umlagerungsgeschwindigkeit des Trichloressigsäure-camphenhydratesters in verschiedenen Lösungsmitteln. 30-proc. Lösungen; Temperatur 30°.

zum Teil sehr rasch und weitgehend in Camphen und Trichloressigsäure dissoziiert. Daß es sich trotzdem bei der wechselseitigen Umlagerung des Trichloressigsäure-camphenhydratesters in den Isobornylester um eine *wahre intramolekulare Atomverschiebung* und nicht etwa um eine aufeinanderfolgende Abspaltung und Wiederanlagerung von Trichlor-

Digitized by Google

essigsäure handelt, wird sehr hübsch durch folgenden Versuch bewiesen. Reiner Trichloressigsäure-isobornylester, Schmelzp. 30—31°, liefert beim Verseifen mit *alkoholischer* Kalilauge *reines Isoborneol*, ohne eine nachweisbare Menge von Camphenhydrat. Erhitzt man dagegen den gleichen Ester mit Wasser, Phenol und Magnesiumoxyd längere Zeit auf 130°, so erhält man als Reaktionsprodukt ein Gemisch aus 59,6 Proc. Camphen, 16,3 Proc. Isoborneol und 24,1 Proc. *Camphenhydrat*, aus dem sich leicht ein nahezu reines Camphenhydrat vom Schmelzp. 133—138° und der Zusammensetzung: 1 Proc. Camphen, 9 Proc. Isoborneol und 90 Proc. Camphenhydrat isolieren läßt.

Wie schon gezeigt, entsteht das Camphenhydrat bei ganz gleicher Behandlung auch aus dem Isobornylchlorid, Isobornylbromid und dem Chlorcymolsulfosäureester des Isoborneols. Die Reaktion kann nicht anders gedeutet werden, als durch die Annahme einer *direkten Isomerisation des Trichloressigsäure-isobornylesters zum Camphenhydratester*, so daß damit auch für diese Ester das Bestehen einer Gleichgewichtsisomerie nachgewiesen ist.

Um zu zeigen, daß die gleichen Verhältnisse auch für die Ester *schwacher* organischer Säuren gelten, habe ich einige Versuche mit den *m-Nitrobenzoesäureestern des Isoborneols und Camphenhydrats* ausgeführt, die leicht aus Isoborneol- bzw. Camphenhydrat-kalium mit m-Nitrobenzoylchlorid erhalten werden können. Beide Ester, auch derjenige des Camphenhydrats, sind recht beständig. Sie unterscheiden sich aber scharf voneinander durch ihre Dissoziationsfähigkeit. Der m-Nitrobenzoesäure-camphenhydratester zerfällt beim $^1/_2$stündigen Kochen in Cymollösung quantitativ in Camphen und m-Nitrobenzoesäure, während der Isobornylester unter diesen Bedingungen vollständig unangegriffen bleibt. Diese geringe Neigung des Isobornylesters zur Dissoziation im Verein mit dem quantitativen Zerfall des Camphenhydratesters zeigt, daß die Umlagerung der beiden Ester ineinander auch bei 180° nur äußerst langsam verläuft. Eine Untersuchung der Umlagerung ist daher nur in *Gegenwart eines Katalysators* möglich. Ein ge-

Digitized by Google

eigneter, auch in organischen Lösungsmitteln löslicher Katalysator ist das *Zinntetrachlorid.*

In $^1/_{50}$-molarer Zinntetrachloridlösung geht der m-Nitrobenzoesäure-camphenhydratester schon bei 20° innerhalb 15 Minuten in den Isobornylester über. Der Einfluß der Lösungsmittel auf die Umlagerungsgeschwindigkeit läßt sich am einfachsten durch die Bestimmung der *Dissoziationsgeschwindigkeit des Isobornylesters bei Anwesenheit von Zinntetrachlorid* untersuchen, da einer Dissoziation desselben die Umlagerung in den sofort dissoziierenden Camphenhydratester vorangeht. Die folgende kleine Zusammenstellung läßt erkennen, daß auch hier die Reihenfolge der Lösungsmittel dieselbe ist, wie bei allen bisher untersuchten Estern. Entsprechend der sehr verschiedenen Dissoziationsgeschwindigkeit mußten für die einzelnen Lösungsmittel verschiedene Temperaturen gewählt werden.

Dissoziationsgeschwindigkeit des m-Nitrobenzoesäure-Isobornylesters in verschiedenen Lösungsmitteln in Gegenwart von $SnCl_4$ ($^1/_{50}$-molare Lösungen); Konzentration der Lösungen 6 Proc.

Lösungsmittel	Zeit in Stunden	Temperatur in °	Proc. dissoziierter Ester
Nitrobenzol	1	100	86
	2	100	90
Benzonitril	1	100	66
	4	100	70
Brombenzol	1	155	50
	2	155	60
	4	155	72
Benzol	1	180	51
	2	180	56
	4	180	68

IV. Zusammenfassung und Schlußfolgerungen.

Die vorstehenden Untersuchungen zeigen, daß sich die Umlagerungserscheinungen, die ich vor längerer Zeit beim Bornylchlorid, Isobornylchlorid und Camphenchlorhydrat eingehend beschrieben habe, in völlig gleicher Weise bei

Digitized by Google

sämtlichen Estern des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrats wiederholen. Zwischen den Estern dieser drei Alkohole besteht in Lösung und im Schmelzfluß *Gleichgewichtsisomerie*: die wechselseitigen Umlagerungen der Isomeren ineinander sind *wahre intramolekulare Atomverschiebungen.*

Bei allen Estern wird die Geschwindigkeit der Umlagerung sehr stark und in völlig gleichem Sinne durch die Natur des Lösungsmittels beeinflußt. Aus der Tatsache, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit mit der Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel nahezu parallel geht, habe ich seinerzeit für die Chloride den Schluß gezogen, *daß die Umlagerung durch die elektrolytische Dissoziation derselben ausgelöst wird*, daß also die eigentliche Umlagerung lediglich in einer *Umgruppierung des Kations* besteht. Diese Schlußfolgerung ist nunmehr auf *sämtliche* Ester des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrats auszudehnen, sowohl auf diejenigen der anorganischen wie der organischen Säuren. Ihnen allen schreibe ich, wenn auch zu einem noch so geringen Betrage, die Fähigkeit zur Ionenbildung zu, und nehme an, und ich glaube, daß die Tatsachen diese Annahme rechtfertigen, *daß nur die Ionen umlagerungsfähig sind.* Ist es doch wahrscheinlich, daß die Existenzfähigkeit und die trotz ihres verschiedenen Energieinhalts scheinbar unbegrenzte Beständigkeit der zahlreichen Isomeren, welche der organischen Chemie ihr charakteristisches Gepräge verleihen, nur auf der Unfähigkeit dieser Verbindungen zur Ionenbildung beruht.

Ein gewaltiger *Unterschied* besteht zwischen den verschiedenen Estern des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrats *hinsichtlich der Geschwindigkeit*, mit der die Umlagerung der Isomeren ineinander erfolgt. Ordnet man die bisher untersuchten Säuren nach wachsender Umlagerungsgeschwindigkeit ihrer Ester, so erhält man die folgende Reihenfolge: m-Nitrobenzoesäure < Trichloressigsäure < Salzsäure < Bromwasserstoffsäure < Chlorcymolsulfosäure. Diese entspricht aber der Reihenfolge ihrer Aciditäten.[1]) Es scheint danach

[1]) Vgl. Hantzsch, Z. El. Ch. **29**, 226 (1923); B. **58**, 627, 631 (1925).

Digitized by Google

eine direkte *Parallelität zwischen der Umlagerungsgeschwindigkeit und der Stärke der veresterten Säure* zu bestehen, so zwar, daß die Umlagerungsgeschwindigkeit der Ester mit der Stärke der veresterten Säure zunimmt.

Berücksichtigt man die obigen Darlegungen über den Zusammenhang zwischen Umlagerung und Ionisation der Ester, so führt dieses Ergebnis zu der Annahme, *daß mit zunehmender Stärke der Säure auch die Fähigkeit ihrer Ester zur Ionenbildung zunimmt.*

Die Umlagerungsgeschwindigkeit der isomeren Ester ineinander wird nicht nur durch Lösungsmittel, sondern in noch weit höherem Grade durch *Katalysatoren* beeinflußt. Als solche wirken bei der Umlagerung der Halogenide in erster Linie diejenigen *wasserfreien Metallhaloide*, welche die Fähigkeit besitzen, mit den Halogenwasserstoffsäuren zu komplexen *Halogenosäuren* zusammentreten: $SnCl_4$, $SbCl_5$, $FeCl_3$, $SbCl_3$, $HgCl_2$; dagegen sind $SiCl_4$ und PCl_3, welche zur Bildung derartiger Halogenosäuren nicht befähigt sind, katalytisch unwirksam.

Man wird nunmehr die Wirkung dieser Katalysatoren dahin zu interpretieren haben, *daß sie die Ester der Halogenwasserstoffsäuren durch Komplexbildung in die Ester der stärkeren Halogenosäuren verwandeln.* Über die Stärke der Halogenosäuren ist bisher meines Wissens nichts bekannt. Durch folgenden einfachen Versuch kann man sich leicht davon überzeugen, daß die Halogenwasserstoffsäuren in der Tat durch Komplexbildung mit den oben genannten Metallchloriden eine gewaltige Zunahme ihrer Acidität erfahren.

Nach den Untersuchungen von Hantzsch[1]) werden die Säuren bei hinreichender Verdünnung mit Äther inaktiv gegenüber bestimmten Indicatoren.[2]) Die Verdünnung, bei

---

[1]) A. a. O.

[2]) Ich möchte bei dieser Gelegenheit darauf hinweisen, daß ich schon vor den Veröffentlichungen von Hantzsch die verschieden leichte Inaktivierbarkeit der Säuren durch Äther dazu verwandt habe, um Mineralsäuren in Eisessig oder Eisameisensäure unter Verwendung von Methylrot mit absolut-alkoholischer Natriumäthylatlösung titrimetrisch zu bestimmen.

Digitized by Google

der diese Inaktivierung erfolgt, kann als Maßstab für die Stärke der Säure dienen. Die Inaktivierungsgrenze für Salzsäure in Äther gegenüber *p-Dimethylaminoazobenzol* liegt bei etwa $v = 50$; eine 0,02-normale ätherische Salzsäure ist nach Zusatz von Dimethylaminoazobenzol *gelb* gefärbt. Ebenso geben die oben genannten Metallchloride: $SnCl_4$, $SbCl_3$ und $HgCl_2$ bei hinreichender Verdünnung mit Äther auf Zusatz von Dimethylaminoazobenzol *gelb gefärbte* Lösungen. Gibt man die *gelben* Lösungen der Metallchloride zu der *gelbgefärbten* ätherischen Salzsäure, so erfolgt augenblicklich der *Umschlag nach Rot*, und es bedarf einer starken Verdünnung mit Äther, damit die Farbe wieder nach Gelb umschlägt. Bei Verwendung äquimolekularer Mengen an Salzsäure und Metallchloriden ist beim $SbCl_3$ und $HgCl_2$ eine Verdünnung auf das 45fache, beim $SnCl_4$ sogar auf das 120fache Volumen der angewandten ätherischen Salzsäure erforderlich. $SiCl_4$ und PCl_3, welche keine Halogenosäuren liefern und auch bei der Umlagerung der Halogenide nicht als Katalysatoren wirken, zeigen diese Erscheinung nicht. Die gelbe ätherische Salzsäurelösung wird durch Zusatz dieser Chloride nicht rot gefärbt.

In ähnlicher Weise läßt sich auch mit Hilfe der *Diazoessigesterzersetzung* die starke Zunahme der Acidität der Salzsäure bei der Komplexbildung mit den obengenannten, wasserfreien Metallchloriden recht anschaulich erweisen. Die Versuche tragen bisher einen rein qualitativen Charakter. Nach erfolgter quantitativer Auswertung wird es möglich sein, die katalytische Wirkung der Metallhalogenide auf die Umlagerungsgeschwindigkeit sowie auf eine Reihe anderer Reaktionen, deren Geschwindigkeit ebenso wie diese von der Stärke der angewandten Säure abhängt, zahlenmäßig vorher zu sagen.

Auch die Umlagerung der *organischen* Säureester kann leicht und in hohem Grade katalytisch beschleunigt werden. Die Katalysatoren sind zum Teil andere, als bei der Umlagerung der Halogenwasserstoffsäureester. Hier habe ich, wie ich in einer anderen Abhandlung zeigen werde[1]), den

[1]) Dieselbe ist im Druck und erscheint in den Schriften der Königsberger Gelehrten-Gesellschaft.

Digitized by Google

exakten Nachweis führen können, *daß alle diejenigen Substanzen als Katalysatoren wirken, welche durch Komplexbildung eine Verstärkung der organischen Säuren bewirken.*

Auf Grund der nunmehr gewonnenen Erkenntnis von der Wirkungsweise der Katalysatoren beansprucht die *katalytische Wirkung der Säuren* auf die Umlagerungsgeschwindigkeit ein erhöhtes Interesse. In einer früheren Abhandlung habe ich nachgewiesen, daß die Umlagerung von Camphenchlorhydrat in Isobornylchlorid durch gasförmige Salzsäure erheblich beschleunigt wird. In geringerem Grade bewirken auch die organischen Säuren eine Beschleunigung der Umlagerung der organischen Säureester. Will man diese katalytische Wirkung der Säuren in das entwickelte, allgemeine Schema der Katalysatorwirkung einreihen, so kommt man zu dem Schluß, daß die *bimolekularen Säuren*, z. B. die *Dichlorwasserstoffsäure*, $[HCl_2]H$, und die *bimolekularen organischen Säuren stärker sind als die monomolekularen.* Die größere Stabilität und die meist intensivere Färbung der sauren und übersauren Carboniumsalze[1]) sowie die Neigung der organischen Monocarbonsäuren zur Bildung saurer Salze dürfte damit im Zusammenhang stehen und als eine Stütze dieser Annahme angesehen werden.

Auf Grund dieser Betrachtungsweise, die vielleicht in manchen Punkten noch der weiteren experimentellen Begründung bedarf, lassen sich sämtliche Umlagerungserscheinungen in die folgenden wenigen Sätze zusammenfassen:

Zwischen den Estern des Borneols, Isoborneols und Camphenhydrats besteht Gleichgewichtsisomerie. Der Umlagerungsvorgang wird durch die Ionisation der Säureester ausgelöst. Die Ionisationsneigung und damit die Umlagerungsgeschwindigkeit wächst mit der Stärke der veresterten Säure. Als Katalysatoren wirken alle diejenigen Stoffe, welche durch Komplexbildung die Stärke der veresterten Säure vergrößern. Die Fähigkeit

[1]) Vgl. z. B. K. H. Meyer, B. 41, 2572 (1908); P. Pfeiffer, Organische Molekülverbindungen, S. 64.

Digitized by Google

zur Ionenbildung kann außerdem durch Lösungsmittel von hoher Dielektrizitätskonstante gesteigert werden.

Beschreibung der Versuche.

I. Über Isobornylbromid und Camphenbromhydrat.

(Mitbearbeitet von *J. Forster.*)

Darstellung von Camphenbromhydrat.

In eine Auflösung von Camphen (Erstarrungsp. 50—49°) in der halben Gewichtsmenge niedrigsiedenden Petroläthers leitet man unter Kühlung mit einer Kältemischung einen langsamen Strom von reinem, katalytisch gewonnenem Bromwasserstoff ein, der durch Chlorcalcium (nicht P_2O_5) getrocknet und durch gut gekühlten Petroläther gewaschen wird. Der Bromwasserstoff wird glatt addiert. Die aufgenommene Menge wird durch Wägung kontrolliert. Zweckmäßig ist es, nur etwa 85 Proc. der theoretischen Menge einzuleiten, um einen Überschuß an Bromwasserstoff, der eine rasche Umlagerung in Isobornylbromid bewirken würde, sicher zu vermeiden. Nach dem Einleiten muß die Lösung wie vorher vollkommen farblos und klar sein. Der Petroläther wird hierauf durch Durchsaugen eines mäßig starken, gut getrockneten Luftstromes soweit entfernt, daß ein ziemlich dicker Brei entsteht. Man saugt unter Abschluß der Luftfeuchtigkeit auf einer Glassinternutsche ab und bringt das erhaltene Präparat sofort in einen Exsiccator über Ätzkali.

Das in einer Ausbeute von 35—40 Proc. erhaltene *Camphenbromhydrat* bildet eine schneeweiße, stark zusammenbackende Masse von mentholartigem Geruch. Das Präparat enthält, wie bereits im theoretischen Teil bemerkt, im Maximum 70 Proc. Camphenbromhydrat, neben 20—25 Proc. Isobornylbromid und 5—15 Proc. Camphen.

Darstellung von Isobornylbromid.

Dasselbe erhält man analog dem Isobornylchlorid[1]) durch Einleiten von überschüssigem Bromwasserstoff in eine

[1]) B. 55, 2526 (1922).

Digitized by Google

Auflösung von Camphen in Bromäthyl. Nach dem Verjagen des Bromäthyls wird aus möglichst wenig niedrigsiedendem Petroläther umkrystallisiert. Schmelzp. 133°.

Quantitative Bestimmung von Camphenbromhydrat neben Isobornylbromid.

Entsprechend der leichteren Zersetzlichkeit des Isobornylbromids mußte das früher für die Chloride ausgearbeitete Analysenverfahren[1]) ein klein wenig abgeändert werden.

Zur *Bestimmung des Camphenbromhydrats* versetzt man 0,5 g Substanz bzw. 5 ccm einer 10-proc. Auflösung derselben in einem indifferenten Lösungsmittel mit 10 ccm einer auf 0° abgekühlten $^n/_5$-Natriumäthylatlösung, gibt 20 ccm gekühlten Methylalkohol hinzu und titriert nach 1stündigem Stehenlassen bei 0° das unverbrauchte Äthylat mit $^n/_5$-alkoholischer Salzsäure zurück.

Das *Isobornylbromid* wird durch 1stündiges Kochen mit $^n/_5$-Äthylatlösung und Rücktitration mit $^n/_5$-Säure bestimmt.

Zur *Bestimmung der freien Säure* löst man 0,5 g der Substanz in 50 ccm Äther und titriert nach Zusatz von Jodeosin mit $^n/_5$-Äthylatlösung.

Bestimmung der Umlagerungsgeschwindigkeit von Camphenbromhydrat in Isobornylbromid in verschiedenen Lösungsmitteln bei 20°.

Die Ausführung der Bestimmungen erfolgte in der beim Camphenchlorhydrat beschriebenen Weise.

Lösungsmittel: Nitrobenzol.

Zeit in Stunden	5 ccm der Lösung verbrauchten ccm $^n/_5$-Äthylat n. Abzug der freien Säure	Proc. Camphenhydrat	*k*
0	5,01	100	—
0,166	3,6	71,85	1,985
0,33	2,84	56,7	1,703
0,5	2,17	43,33	1,712
0,666	1,83	36,55	1,511
0,833	1,47	29,35	1,472
		Mittel:	1,676

[1]) A. a. O. S. 2523.

Digitized by Google

Lösungsmittel: Anisol.

Zeit in Stunden	ccm $^n/_5$-Äthylat	Proc. Camphenbromhydrat	k
0	6,28	100	—
1	5,74	91,4	0,9004
1,5	5,38	85,35	1,0540
2,5	5,02	79,93	0,8960
3,5	4,53	72,13	0,9335
4,5	4,23	67,35	0,8786
		Mittel:	0,932
	Lösungsmittel: Toluol.		
0	7,12	100	—
2	6,34	89,04	0,0580
5,42	5,50	77,25	0,0476
16,2	4,09	57,44	0,0336
24,0	3,56	49,99	0,0298
		Mittel:	0,0423
	Lösungsmittel: Petroläther.		
0	4,51	100	—
6	4,39	97,34	0,01020
25	4,07	90,24	0,00899
65	3,40	75,38	0,00872
116,5	3,29	72,95	0,00534
		Mittel:	0,00831
	Lösungsmittel: Äther.		
0	5,88	100	—
22	5,23	93,3	0,00318
72	4,60	82,0	0,00276
168	3,53	62,71	0,00278
264	2,66	47,41	0,00283
456	1,90	33,87	0,00237
		Mittel:	0,00278

II. Über den 2-Chlorcymol-5-sulfosäureester des Borneols und Isoborneols.

(Mitbearbeitet von *O. Hammel* und *A. Serini.*)

2-Chlorcymol-5-sulfosäure.

Die *2-Chlorcymol-5-sulfosäure* ist bereits verschiedentlich beschrieben.[1]) Nach den Angaben der Literatur erhält man jedoch keine

[1]) Jünger u. Klages, B. 29, 395 (1896). — Klages u. Kraith, B. 32, 2555 (1899). — Marsh u. Hartridge, Soc. 73, 855 (1898).

Digitized by Google

wasser- und schwefelsäurefreie Sulfosäure, wie sie für die folgenden Versuche unbedingt erforderlich ist. Zur Gewinnung derselben löst man die rohe, mit wenig Wasser gewaschene Chlorcymolsulfosäure in der gleichen Gewichtsmenge Wasser, und bestimmt in einem aliquoten Teil den Gehalt an Schwefelsäure (3—5 Proc.) und gibt daraufhin unter kräftigem Rühren und Erhitzen auf dem Wasserbad etwas mehr als die berechnete Menge an gefälltem Bariumcarbonat hinzu. Man erhitzt unter ständigem Rühren einige Stunden lang, läßt absitzen, dekantiert, filtriert und dampft das Filtrat im Vakuum ein, bis die Säure auszukrystallisieren beginnt. Die auskrystallisierende Säure enthält 1 Mol. Krystallwasser. Man trocknet im Vakuum unter allmählicher Steigerung der Temperatur bis auf 125—130°.

Die reine wasserfreie Säure krystallisiert aus Benzol, Chloroform, Acetylentetrachlorid und besonders gut aus Perchloräthylen in Nadeln; Schmelzpunkt schwankend zwischen 130—135°. Die reine wasserfreie Sulfosäure ist kaum hygroskopisch.

Für das *Chlorcymolsulfosäurechlorid* beobachteten wir den Schmelzpunkt 64—65° und den Siedep.$_8$ 157,5°.

2-Chlorcymol-5-sulfosäure-bornylester.

45 g Pinen (3 Mol.) werden auf 0° abgekühlt, auf einmal mit 30 g reiner, wasserfreier, gut pulverisierter Sulfosäure (1 Mol.) versetzt und sofort gut durchgerührt. Die Temperatur steigt auf 6°. Man nimmt das Reaktionsgemisch aus dem Eis heraus, bis die Temperatur bis auf etwa 20° gestiegen ist. Bei dieser Temperatur bemerkt man an der intensiven Wärmeentwicklung und einer Art Aufbrodeln das Eintreten der Reaktion. Die Säure verschwindet momentan und die Lösung färbt sich rostbraun. Man kühlt jetzt mit Kältemischung, wobei die Temperatur trotzdem bis auf 50° steigt und die Lösung sich wieder entfärbt. Beim Abkühlen erstarrt das Reaktionsgemisch zu einer festen Masse, die mit Petroläther verrieben und abgesogen wird. Ausbeute 80 Proc. der Theorie. Der erhaltene Ester wird mehrfach aus Alkohol umkrystallisiert. Er bildet farblose, prismatische Nadeln, die im vorgeheizten Bad bei 127—129° unter Zersetzung und Gelbrotfärbung schmelzen.

0,2560 g Subst. verbrauchten 6,58 ccm $^n/_{10}$-Silbernitrat.

$C_{20}H_{29}SO_3Cl$ Ber. Cl 9,22 Gef. Cl 9,11.

Digitized by Google

Der Ester zerfällt beim Erhitzen in Camphen und die Sulfosäure. Langsam tritt dieser Zerfall schon beim Erhitzen auf dem Wasserbad ein. Daher hängt der Schmelzpunkt des Esters sehr von der Geschwindigkeit des Erhitzens ab und ist zu seiner Charakterisierung nicht geeignet. Dagegen ist die *Zersetzungsgeschwindigkeit des Esters beim Kochen mit Äthylalkohol* sehr charakteristisch und zur Unterscheidung von den isomeren Estern vorzüglich geeignet.

Zeitdauer des Erhitzens in Stunden	1	2	3	4
Procent abgespaltene Sulfosäure	18,2	32,6	45,8	59,8.

Die Konstitution des Esters folgt aus seiner glatt verlaufenden *Synthese aus Borneol und Chlorcymolsulfosäurechlorid* in Gegenwart von Pyridin, die in der üblichen Weise ausgeführt wurde.

Umwandlung des Chlorcymolsulfosäure-bornylesters in Camphenhydrat und Isoborneol (?).

165 g des Esters werden unter kräftigem Rühren mit einer Auflösung von 103 g NaOH in 500 ccm Wasser 26 Stunden lang zum Sieden erhitzt. Das Reaktionsgemisch wird hierauf mit Wasserdampf destilliert, wobei ein Gemisch von Camphen, Camphenhydrat und Isoborneol (?) als sofort fest werdende Masse übergeht. Nach geeignetem Trocknen wird das Reaktionsprodukt (56 g) unter Zusatz von etwas Natrium destilliert.

Fraktion I $Kp._{195}$ 115—135° (35 g)
Fraktion II $Kp._{310}$ 172° (17 g).

Die Fraktion I besteht aus nahezu reinem Camphen (Erstarrp. 49°), Fraktion II (Schmelzp. 125°) besitzt den charakteristischen Geruch des *Camphenhydrats*. In dieser Fraktion wurde nach dem weiter unten angegebenen Verfahren der Gehalt an Camphen, Camphenhydrat und Isoborneol bzw. Borneol bestimmt. Danach besitzt diese Fraktion folgende Zusammensetzung: 13,5 Proc. *Camphen,* 9,61 Proc. *Isoborneol* bzw. Borneol und 76,89 Proc. *Camphenhydrat.* Unter Abrechnung des Camphens beträgt das Verhältnis der beiden Alkohole 11,1 Proc. *Isoborneol* und 88,9 Proc. *Camphenhydrat.*

Digitized by Google

2-Chlorcymol-5-sulfosäure-isobornylester.

50 g trockne, fein gepulverte Sulfosäure werden bei 0° in 80 ccm gesättigte ätherische Camphenlösung eingerührt. Der Brei wird plötzlich fest und die Temperatur steigt bis auf 32°. Hierauf entfernt man den noch anhaftenden Äther durch Evakuieren im Exsiccator; Rückstand 99,5 g. Eine Titration ergibt eine Gesamtveresterung von 92 Proc.

Der *Chlorcymolsulfosäure-isobornylester* bildet ein farbloses Krystallpulver, das sich schon beim Aufbewahren im Exsiccator in verhältnismäßig kurzer Zeit zersetzt. Er ist in keinem Lösungsmittel leicht löslich, am leichtesten noch in Chloroform. Durch Umkrystallisieren kann der Ester nicht gereinigt werden, da er beim Auflösen rasch in Camphen und Sulfosäure dissoziiert. Die weiteren Eigenschaften des Esters sind bereits im theoretischen Teil geschildert.

Neben dem Isobornylester bilden sich auch bei 0° stets geringe Mengen (etwa 2 Proc.) *Bornylester*. Bei längerer Einwirkung der Chlorcymolsulfosäure und steigender Reaktionstemperatur nimmt die Menge an Bornylester erheblich zu und kann schließlich zum Hauptprodukt werden. Dies zeigt die folgende Zusammenstellung:

Nr.	Zeit in Stunden	Temperatur	Procent Isobornylester	Procent Bornylester
1	1/4	20°	90,8	5,0
2	1	70	14,6	15,1
3	10	100	11,1	31,0
4	10	120	1,8	3,6

Für die Versuche 2—4 wurde eine nicht ganz wasserfreie Sulfosäure verwandt; daher ist die Gesamtveresterung so gering. Aus Versuch 4 ist ferner ersichtlich, daß der entstandene Ester bei 120° wieder zerfällt.

Bei einem bei 60° in größerem Maßstab ausgeführten Versuch wurde der gebildete Bornylester (etwa 40 Proc.) präparativ herausgearbeitet.

Digitized by Google

50 g Camphen und 30 g Sulfosäure wurden 24 Stunden bei Luftabschluß bei 60° gerührt. Zur Verflüssigung wurden 5 ccm Chloroform hinzugegeben. Zur Zerstörung des Isobornylesters wird das Reaktionsgemisch mit Alkohol versetzt, 12 Stunden stehen gelassen, der Rückstand abgesogen und aus Alkohol krystallisiert. Große Säulen vom Schmelzpunkt 118—119°. Die charakteristische Zersetzungsgeschwindigkeit beim Kochen mit Äthylalkohol ergab die Identität der Verbindung mit dem Chlorcymolsulfosäurebornylester; sie betrug nach 1 Stunde 16,7 Proc., nach 2 Stunden 30,7 Proc., nach 4 Stunden 57,6 Proc.

Einwirkung wäßriger Natronlauge auf den Chlorcymolsulfosäure-isobornylester.

70 g Ester werden mit einer Auflösung von 60 g Ätznatron in 300 ccm Wasser 2 Stunden unter kräftigem Rühren auf 50° erwärmt. Nach beendigter Verseifung wird mit Dampf destilliert und das Destillat nach dem Trocknen über etwas Natrium fraktioniert.

Fraktion I $Kp._{171}$ 103—125° (20 g)
Fraktion II $Kp._{153}$ 125—140° (8 g).

Fraktion I zeigte einen Erstarrungspunkt von 54° und bestand zum größten Teil aus *Camphen.* Fraktion II schmilzt unscharf von 118—130°. In dieser Fraktion wurde der Gehalt an Camphen, Isoborneol und Camphenhydrat nach dem unten angegebenen Verfahren bestimmt. Die Zusammensetzung war folgende: 15,4 Proc. *Camphen,* 72,23 Proc. *Camphenhydrat* und 12,37 Proc. *Isoborneol.* Nach Abrechnung des Camphens betrug das Verhältnis der beiden Alkohole 14,63 Proc. *Isoborneol* und 85,37 Proc. *Camphenhydrat.*

Einwirkung von Methylalkohol auf den Chlorcymolsulfosäure-isobornylester.

29,5 g Ester, in 100 ccm Chloroform gelöst, tropfen unter kräftigem Rühren und Kühlung mit Schnee zu einer Aufschlämmung von 50 g geglühtem und gesiebtem Kaliumcarbonat in 200 ccm absolutem Methylalkohol. Um das

Digitized by Google

Auftreten freier Säure unbedingt zu vermeiden, läßt man nach Bedarf Natriummethylatlösung zutropfen, indem man dafür sorgt, daß das Reaktionsgemisch stets alkalisch bleibt (Phenolphtaleinzusatz). Nach dem Einfließenlassen der Esterlösung wird noch 3 Stunden weitergerührt und hierauf mit Dampf destilliert. Das Destillat wird nach dem Trocknen über etwas Natrium fraktioniert. Durch zweimalige Fraktionierung erhält man 1,8 g einer Fraktion vom $Kp._{15}$ 85—85,5°. Dieselbe erstarrt nicht beim Abkühlen auf — 20°[1]) und ergab, nach dem bereits mitgeteilten Verfahren analysiert[2]), einen Gehalt von 25 Proc. *Isobornylmethyläther* und 75 Proc. *Camphenhydrat-methyläther.*

III. Über den Trichloressigsäureester des Isoborneols und Camphenhydrats.

(Mitbearbeitet von *A. Serini.*)

Trichloressigsäure-camphenhydratester.

46 g Camphen (2 Mol.) werden durch Zusatz von Benzol verflüssigt und unter kräftigem Rühren bei 15° portionsweise mit 28,5 g Trichloressigsäure (1 Mol.) versetzt. Die Säure löst sich fast momentan und die Temperatur steigt auf 19—21°. Nach 1 Stunde ist die Esterbildung praktisch beendet. Bei längerem Stehen nimmt zwar die Esterbildung noch etwas zu, aber nur zugunsten des Isobornylesters. Das erhaltene flüssige Reaktionsprodukt enthält nach Abzug des überschüssigen Camphens etwa 70 Proc. *Camphenhydratester*, 10 Proc. *Isobornylester* und 20 Proc. *freie Trichloressigsäure.*

Zur *Bestimmung der freien Säure* verdünnt man 1 g der Mischung mit 20 ccm Äther und titriert unter Verwendung von Phenolphtalein oder Methylrot mit $^n/_5$-Natriumäthylatlösung.

Zur *Bestimmung des Camphenhydratesters* löst man 1 g in 20 ccm Methylalkohol, erwärmt auf 50° und titriert bei

[1]) Ist also jedenfalls kein reiner Camphenhydrat-methyläther; vgl. A. **435**, 185 (1924).

[2]) a. a. O. S. 189.

Digitized by Google

dieser Temperatur unter Verwendung von Phenolphtalein mit $^n/_5$-Natriumäthylat, bis die anfangs immer wieder verschwindende Rotfärbung bestehen bleibt, was nach etwa $^1/_2$ Stunde der Fall ist. Die Rotfärbung verschwindet alsdann auch nach weiteren 6 Stunden nicht mehr; der Isobornylester wird also unter diesen Bedingungen nicht angegriffen.

Den *Gehalt an Isobornylester* errechnet man aus der Differenz unter Zugrundelegung der angewandten Trichloressigsäure.

Für die Untersuchungen über den Einfluß der Lösungsmittel auf die Geschwindigkeit der Alkoholyse und die Umlagerungsgeschwindigkeit muß das Estergemisch jedesmal frisch bereitet werden. Wir verfuhren bei der Ausführung dieser Versuche derart, daß wir in ein 25 ccm Meßkölbchen etwa 10 g genau gewogene Trichloressigsäure mit einer gesättigten benzolischen Camphenlösung bis zur Marke auffüllten und bis zur Lösung der Säure schüttelten. Nach 1 Stunde hat sich das Gleichgewicht praktisch eingestellt und man findet ein nahezu gleichbleibendes Verhältnis von freier Säure zu Camphenhydratester. Der im theoretischen Teil in den Figuren 1 und 3 angegebene Procentgehalt der Lösungen bezieht sich auf die Anzahl Kubikzentimeter der in der beschriebenen Weise bereiteten benzolischen Esterlösung.

Alkoholyse des Trichloressigsäure-camphenhydratesters zum Camphenhydrat-methyläther.

200 ccm einer nach den obigen Angaben bereiteten Esterlösung, welche laut Analyse 97,2 g Camphenhydratester enthielt, werden mit 100 ccm Äther verdünnt. Diese Lösung läßt man unter kräftigem Rühren in eine Aufschlämmung von 170 g geglühtem und gesiebtem Kaliumcarbonat in 250 ccm absolutem Methylalkohol, der auf 30° erwärmt ist, eintropfen. Durch Zutropfenlassen einer Natriummethylatlösung sorgt man dafür, daß die Reaktion während der ganzen Dauer des Versuches alkalisch bleibt. Dauer des Zutropfens 4 Stunden. Man rührt noch 4 Stunden

Digitized by Google

bei 35°, scheidet den Äther durch Zusatz von Wasser ab, verseift den unveränderten Isobornylester durch vierstündiges Kochen mit 120 ccm 20-proc. alkoholischer Kalilauge und destilliert mit Dampf. Das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt wird zur Entfernung des Isoborneols 4 Stunden mit 2 g Kalium auf 150° erhitzt und dann destilliert. Durch mehrfaches Fraktionieren gewinnt man 7,5 g *Camphenhydratmethyläther* vom Siedep.$_{12}$ 78—80°, Erstarrp. + 6,5°, d_4^{20} = 0,9474; Ausbeute 13,7 Proc. der Th.

Trichloressigsäure-isobornylester.

87,3 g Camphen (1 Mol.) und 104,8 g Trichloressigsäure werden 2 Stunden auf 80° erwärmt. Das Reaktionsgemisch wird zur Entfernung der freien Säure zuerst mit Wasser, dann mit eiskalter Sodalösung geschüttelt. Hierbei erstarrt der Ester; man saugt ab, erwärmt die erhaltene Krystallmasse zur Entfernung des Camphenhydratesters mit 150 ccm Methylalkohol 2 Stunden auf 150°, fällt mit Wasser und wäscht nochmals mit eiskalter Sodalösung. Durch Krystallisation aus sehr wenig Methylalkohol erhält man farblose Nadeln vom Schmelzp. 30—31°. Ausbeute 146,5 g. Bei der Verseifung des Esters mit *alkoholischer* Kalilauge entsteht *reines Isoborneol.*

Hydrolyse des Trichloressigsäure-isobornylesters.

180 g krystallisierter Ester werden mit einer Mischung von 420 ccm Wasser, 210 g Phenol und 24 g Magnesiumoxyd unter gutem Rühren 10 Stunden auf 130° erhitzt. Man macht durch Zugabe von 120 g Ätznatron alkalisch und destilliert mit Dampf. — Das in üblicher Weise isolierte Destillat (75,9 g) wurde nach der unten angegebenen Methode analysiert und enthielt danach 59,6 Proc. *Camphen*, 16,3 Proc. *Isoborneol* und 42,1 Proc. *Camphenhydrat.* Durch vierstündiges Erhitzen mit Natrium auf 150°, wodurch der größte Teil des Isoborneols entfernt wird und darauffolgende Destillation, gewinnt man ein fast reines Camphenhydrat vom Schmelzp. 133—138° und der Zusammen-

Digitized by Google

setzung: 1 Proc. Camphen, 9 Proc. Isoborneol und 90 Proc. Camphenhydrat.

IV. m-Nitrobenzoesäureester des Isoborneols und Camphenhydrats.

Der *m-Nitrobenzoesäure-isobornylester* wurde in der üblichen Weise aus 15,4 g Isoborneol, 18,5 g m-Nitrobenzoylchlorid und 35 ccm Pyridin dargestellt. Er krystallisiert aus Methylalkohol in farblosen, rechteckigen Tafeln vom Schmelzp. 78—78,5°.

Zur Darstellung des *m-Nitrobenzoesäure-camphenhydratesters* erhitzt man 7,7 g Camphenhydrat in 20 ccm Toluol mit 2 g Kalium zum Sieden, destilliert nach Auflösung des Kaliums das Toluol ab, schlämmt den Rückstand mit Äther auf und fügt unter guter Kühlung mit einer Kältemischung eine Auflösung von 9,3 g m-Nitrobenzoylchlorid in 20 ccm Äther tropfenweise hinzu. Hierbei entsteht zunächst eine *dunkelbraune Additionsverbindung*; sobald das gesamte Chlorid zugegeben ist, erfolgt plötzlich *Aufhellung* unter Abscheidung von Chlorkalium. Der nach dem Absaugen und Abdestillieren des Äthers hinterbleibende Rückstand kann, allerdings nur unter erheblichen Verlusten aus Methylalkohol umkrystallisiert werden. Schwach gelbliche Nadeln vom Schmelzp. 86—86,5°.

Quantitative Analyse eines Gemisches von Camphen, Camphenhydrat und Isoborneol.[1])

Die quantitative Bestimmung von Camphen, Camphenhydrat und Isoborneol nebeneinander beruht darauf, daß das Isoborneol beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat quantitativ in Isobornylacetat übergeht, während das Camphenhydrat hierbei in Camphen und Wasser zerfällt. Camphen wird unter den angegebenen Bedingungen nicht angegriffen und kann in einer gesonderten Probe durch Titration mit Benzopersäure bestimmt werden.[2])

[1]) Vgl. Diss. von P. Zerwas, Bonn 1922, S. 62.
[2]) Vgl. H. Meerwein, J. pr. [2] **113**, 9 (1926).

Digitized by Google

Die Bestimmung von Isoborneol und Camphenhydrat wird folgendermaßen ausgeführt: 5 g Substanz werden mit 10 g Essigsäureanhydrid und 1 g wasserfreiem Natriumacetat 2 Stunden auf dem Sandbad am Rückflußkühler erhitzt. Nach dem Erkalten fügt man etwa 50 ccm Wasser hinzu und erwärmt zur Zerstörung des Essigsäureanhydrids unter häufigem Umschwenken 15–20 Minuten im Wasserbad. Hierauf wird abgekühlt und 15 g Xylol hinzugegeben, kräftig durchgeschüttelt, im Scheidetrichter getrennt und einmal mit etwa 15 ccm 2 n-Sodalösung durchgeschüttelt. Die Xylollösung wird über Natriumsulfat getrocknet und in 2 ccm, welche genau gewogen sein müssen, unter Verwendung von 10 ccm $^n/_2$-alkoholischer Kalilauge die Verseifungszahl bestimmt. Die folgenden Bestimmungen ergeben die Brauchbarkeit der Methode.

1. *Isoborneol.* Angewandt: 5 g Isoborneol, 1 g Natriumacetat, 10,5 g Essigsäureanhydrid, 14,85 g Xylol.

1,797 g der Xylollösung verbrauchten 11,05 ccm $^n/_4$-Lauge = 100,5 Proc. Isoborneol.

2. *Camphenhydrat.* Angewandt: 5 g Camphenhydrat, 1 g Natriumacetat, 10 g Essigsäureanhydrid und 15,0 g Xylol.

1,695 g der Xylollösung verbrauchten 0,56 ccm $^n/_4$-Lauge = 1,28 Proc. Isoborneol.

3. *Camphen.* Angewandt: 5 g Camphen, 1 g Natriumacetat, 10 g Essigsäureanhydrid, 15,0 g Xylol.

1,684 g der Xylollösung verbrauchten 0,08 ccm $^n/_4$-Lauge = 0,72 Proc. Isoborneol.

4. *Mischung von Isoborneol und Camphenhydrat.* Angewandt: 0,607 g = 29,86 Proc. Isoborneol, 1,426 g = 70,14 Proc. Camphenhydrat, 0,5 g Natriumacetat, 5 g Essigsäureanhydrid und 6,1 g Xylol.

1,689 g der Xylollösung verbrauchten 3,38 ccm $^n/_4$-Lauge; 1,713 g verbrauchten 3,30 ccm $^n/_4$-Lauge. Gefunden: 30,35 Proc. Isoborneol und 69,65 Proc. Camphenhydrat.

Die Methode liefert bis auf etwa 3—4 Proc. genaue Werte. Der Isoborneolgehalt fällt im allgemeinen etwas zu hoch aus, da, wie aus obigen Versuchen hervorgeht, auch das Camphenhydrat und das Camphen zum geringen Betrage in Isobornylacetat verwandelt werden. Durch eine entsprechende Korrektur (4 Proc. vom Wert des Camphenhydrats), läßt sich diesem Fehler Rechnung tragen.

Digitized by Google

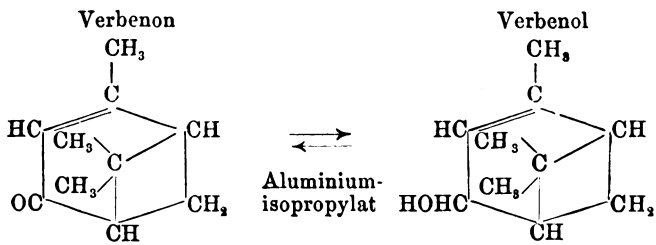
Zur Kenntnis des Verbenols;

von *Arnold Blumann* und *Harry Schmidt*.

[Aus dem Laboratorium der Firma Anton Deppe Söhne, Hamburg-Billbrook.]

(Eingelaufen am 19. Januar 1927.)

Das Verbenol ist einer der empfindlichsten Alkohole der Terpenchemie[1]); bereits beim Sieden unter gewöhnlichem Druck erfolgt Wasserabspaltung. Aus diesen Gründen ist auch seine Reindarstellung über ein Derivat so außerordentlich schwierig. Um nun zu reinem Verbenol zu gelangen, das frei ist von den zugleich mit den Autoxydationsprodukten des Terpentinöls sich bildenden Hydratationsprodukten und oxydartigen Stoffen[2]), gingen wir von dem leicht rein zu erhaltenden Verbenon aus. Die Überführung von ungesättigten Ketonen in die zugehörigen Alkohole bietet nach der im hiesigen Laboratorium gefundenen Methode von W. Ponndorf[3]) keine Schwierigkeiten mehr. Die Eigenschaften des so hergestellten Verbenols zeigen eine gute Übereinstimmung mit einem früher gewonnenen Verbenol.[4])



Der Theorie nach sind zwei stereoisomere Verbenole möglich. Nach unseren Erfahrungen beim Austausch der

[1]) B. 46, 1194 (1913).

[2]) H. Wienhaus und K. Todenhöfer, Diss. Todenhöfer, 1926, S. 3.

[3]) Z. Ang. 39, 138 (1926). [4]) B. 46, 1196 (1913).

Digitized by Google

Oxydationsstufen von Menthon mit Isopropylalkohol bei Gegenwart von Aluminiumalkoholat[1]) kann auch bei der analogen Umsetzung des Verbenons in Verbenol die Bildung stereoisomerer Alkohole erwartet werden. Je nach den Versuchsbedingungen erhielten wir aus reinem Rechtsverbenon ein mehr oder weniger stark rechts drehendes Verbenolgemisch. Die Oxydation lieferte jedoch immer das Ausgangsverbenon, und auch bei der Wasserabspaltung entstand reines *Verbenen*, das durch seine physikalischen Eigenschaften und den Schmelzpunkt seines Dibromids gut charakterisiert werden konnte. Das von uns gewonnene, stark rechtsdrehende Verbenol scheint so gut wie einheitlich zu sein, da es beim Abkühlen leicht erstarrt. Wir bemühten uns trotzdem, die Anwesenheit der zweiten Modifikation nachzuweisen. Dazu schien uns die Behandlung mit Essigsäureanhydrid die geeignete Methode, da wir annahmen, daß beide Alkohole (entsprechend Borneol und Isoborneol bzw. Menthol und Neo-menthol) zufolge der Lage der Hydroxylgruppe verschieden leicht Wasser abspalten würden und so in dem übrig bleibenden Estergemisch das Stereoisomere sich anreicherte. In der Tat hat der aus dem Ester durch Verseifen gewonnene Alkohol eine weit niedrigere optische Drehung als das Ausgangsmaterial, läßt sich aber durch Oxydation wieder in ein Verbenon überführen, dessen Semicarbazon bei 206—208° schmilzt und mit dem Semicarbazon aus reinem d-Verbenon keine Schmelzpunktserniedrigung gibt. Die beiden stereoisomeren Verbenole weisen also eine verschiedene optische Drehung auf. Es ist uns bisher nur gelungen, ein stark rechtsdrehendes Verbenol zum Erstarren zu bringen.

Darstellung von d-Verbenol.

180 g über die Sulfitverbindung gereinigtes d-Verbenon ($d_{15} = 0{,}981$, $\alpha_D^{100} = +237^0$) wurden mit 300 ccm wasserfreiem Isopropylalkohol und 60 g Isopropylaluminat zehn Stunden im Kolben mit hohem Ansatz so erhitzt, daß

[1]) O. Zeitschel u. H. Schmidt, B. 59, 2298 (1926).

Digitized by Google

stündlich etwa 60 ccm eines Gemisches von Isopropylalkohol und Aceton abdestillierten. Das Destillat wurde immer wieder durch die gleiche Menge frischen Isopropylalkohols ersetzt. Zuletzt wurde der Isopropylalkohol möglichst weit abdestilliert und durch das Reaktionsprodukt Wasserdampf geblasen. Es wurden 175 g gelbliches Öl erhalten, das durch Vakuumdestillation in zwei Fraktionen zerlegt wurde:

I. $d_{15} = 0{,}970$; $\alpha_D = +\ 130^0$ (15 g),
II. $d_{15} = 0{,}975$; $\alpha_D = +\ 158^0$ (160 g).

Fraktion I roch schwach nach Verbenen.

Das gesamte Öl von Fraktion II wurde in Pyridinlösung benzoyliert.[1]) Nach längerem Stehen wurden die indifferenten Anteile mit Wasserdampf abgeblasen. Das Benzoat wurde verseift und durch Wasserdampfdestillation 50 g sehr viscoses, farbloses Öl vom typischen Verbenolgeruch erhalten.

	Siedep. 9 mm	d_{15}	α_D^{100}	Menge
I.	94—95°	0,974	+ 119°	10,2 g
II.	95°	0,9745	+ 124°	34,7
III.	95—95,5°	0,9745	+ 118°	5

Von Fraktion II wurden noch folgende physikalische Konstanten ermittelt:

Siedep. 747 = 214—216° unter geringer Wasserabspaltung.
$n_D^{20} = 1{,}4938$.

M.-R. $C_{10}H_{16}O'\Gamma 1$ (Vierring 0,4) Ber. 45,43 Gef. 45,43.

Beim Abkühlen in Eis–Kochsalzmischung erstarrte das Verbenol leicht zu großen Krystallblättern, die erst bei + 8° wieder vollständig schmolzen. Analyse[2]):

0,2232 g Subst.: 0,6432 g CO_2 u. 0,2091 g H_2O.

$C_{10}H_{16}O$	Ber. C 78,88	H 10,60
	Gef. „ 78,62	„ 10,48.

[1]) vgl. A. Blumann u. O. Zeitschel, B. 46, 1195 (1913).

[2]) Für die Ausführung dieser Analyse danken wir Herrn Prof. Dr. Rabe auch an dieser Stelle verbindlichst.

Digitized by Google

Bei einem zweiten Versuch, d-Verbenol aus reinem d-Verbenon in der eben angeführten Weise zu gewinnen, wurden für 155 g d-Verbenon ($d_{15} = 0{,}981$; $\alpha_D = +233^0$) 210 g Isopropylalkohol und 50 g Isopropylaluminat verwandt. Das Reaktionsprodukt zeigte

$$d_{15} = 0{,}9758 \text{ und } \alpha_D = +167{,}60^0.$$

Die alkoholischen Anteile wurden diesmal mit Hilfe von Borsäure[1]) abgeschieden und das Verbenol im Vakuum destilliert.

	Siedep. 6 mm	d_{15}	α_D	Menge
I.	86—89°	0,973	—	6,5 g
II.	89—90°	0,974	+ 59,6°	12
III.	90—91°	0,975	+ 66,4°	9

Keine der drei Fraktionen erstarrte beim Abkühlen.

Oxydation des d-Verbenols mit Chromsäure.

7,5 g d-Verbenol ($\alpha_D = +124^0$, Schmelzp. + 8°) wurden in der beim Verbenol schon oft beschriebenen Weise mit Chromsäure in Eisessig oxydiert. Erhalten wurden etwa 3 g über die Sulfitverbindung gereinigtes Verbenon mit $d_{15} = 0{,}980$; $\alpha_D^{100} = +231^0$; Schmelzpunkt des Semicarbazons 208—210°.

Die gleiche Oxydation mit dem weniger stark rechtsdrehenden Verbenol ($\alpha_D = +66{,}4^0$) des zweiten Versuches lieferte aus 7,5 g Verbenol 3 g über das Semicarbazon gereinigtes Verbenon mit $d_{15} = 0{,}981$, $\alpha_D = +232{,}50^0$.

Acetylierung von d-Verbenol.

30 g d-Verbenol ($\alpha_D^{100} = +122^0$) wurden mit 30 g Essigsäureanhydrid und 3 g entwässertem Natriumacetat genau 1 Stunde zum Sieden erhitzt. Das in üblicher Weise aufgearbeitete Reaktionsprodukt zeigte folgende Eigenschaften: $d_{15} = 0{,}928$; $\alpha_D^{100} = -20^0$; V.-Z. = 104,5. Das gesamte Öl wurde verseift und mit Wasserdampf 25 g stark nach Verbenen riechendes Öl gewonnen, das der vorher bestimmten Verseifungszahl nach jetzt etwa 30 Proc. Verbenol enthalten mußte. Zur Abtrennung des Verbenols wurde

[1]) Vgl. O. Zeitschel, Franz. Patent 601935.

Digitized by Google

das Gemisch mit 1 g Borsäure vorsichtig im Vakuum so lange erhitzt, bis kein Wasser und indifferentes Öl mehr überging. Aus dem zähflüssigen Verbenol–Triborsäureester wurden durch Verseifen mit schwacher Sodalösung 7,0 g Verbenol mit folgenden Konstanten erhalten:

$$d_{15} = 0{,}975; \quad \alpha_D = +\,54{,}20^0; \quad n_D^{20} = 1{,}49562.$$

Erstarrt nicht beim Abkühlen.

Die Chromsäureoxydation lieferte wieder d-Verbenon, dessen Semicarbazon bei 206—208° schmolz.

Der bei der Acetylierung zum größten Teil entstandene Kohlenwasserstoff war l-Verbenen. Nach mehrmaligem Sieden über metallischem Natrium wurden folgende Eigenschaften ermittelt:

$$\text{Siedep.}_{749} = 158\text{—}159^0; \quad d_{15} = 0{,}885; \quad \alpha_D^{10^0} = -\,71{,}60^0.$$

Schmelzpunkt des schön krystallisierenden Dibromids: 71—72°.

Zum Schluß danken wir Herrn Prof. Wienhaus für die Freundlichkeit, uns das Verbenongebiet für diese Arbeit überlassen zu haben.

Zur Kenntnis des Hartmanilakopals;

von *Johannes Scheiber.*

(Vorläufige Mitteilung.)

[Aus dem Laboratorium f. angew. Chem. u. Pharm. d. Univ. Leipzig.]

(Eingelaufen am 31. Dezember 1926.)

Untersuchungen über Kopalharze werden durch den stark ausgeprägt kolloidalen Charakter dieser Stoffe ganz außerordentlich erschwert, da es vielfach fast unmöglich ist, auch nur die Hauptbestandteile im Zustand einwandfreier reiner Beschaffenheit zu erhalten. Bevor deshalb Versuche zur Konstitutionsaufklärung usw. mit einiger Aussicht auf Erfolg in Angriff genommen werden können, muß erst die im Sonderfall anwendbare Zerlegungsmethode ermittelt werden, eine Aufgabe, die bisher in nur ganz unzulänglicher Weise gelöst worden ist.

Digitized by Google

Die vorliegende Arbeit bezweckte eine Feststellung darüber, ob die auf Grund gemeinsamer botanischer Herkunft anzunehmende chemische Analogie zwischen den als „Weich"- bzw. „Hart"-Manilakopal unterschiedenen Varietäten des Harzes von Dammara orientalis sich in exakterer Weise feststellen lassen würde, als dies bisher der Fall war, da eine Kenntnis hierüber aus gewissen, später zu erörternden Gründen notwendig wurde. Soweit bekannt, besteht der Unterschied zwischen den beiden Kopalsorten nur in einer Altersdifferenz, der sich freilich beim Hartmanila noch solche Veränderungen anschließen, wie sie durch längeres Lagern im Erdboden hervorgerufen werden können. Man darf annehmen, daß hierbei in erster Linie Polymerisationen, daneben, und zwar vornehmlich in den Oberflächenschichten, auch Autoxydationen stattfinden werden. Neben einer Verstärkung des kolloidalen Charakters wird man deshalb von vornherein beim gealterten Produkt die gleichen Bestandteile erwarten dürfen, wie sie beim rezenten Harz gefunden werden; außerdem vielleicht Polymerisate und autoxydierte Stoffe (Oxysäuren).

Die ersten Untersuchungen über Manilakopale, welche von A. Tschirch und M. Koch[1]) ausgeführt sind, leiden an dem Übelstand, daß die angewandte Trennungsmethodik unzuverlässig war. Es hat sich nämlich wiederholt ergeben, daß die stark kolloidal veranlagten Harzsäuren aus Gemischen mit ebenfalls kolloidalen indifferenten Produkten (Resenen usw.) nicht ohne weiteres in reiner Beschaffenheit erhalten werden können, wenn man z. B. die ätherische Lösung der Komponenten mit nacheinander schwachen (etwa 1-proc.) Lösungen von Ammoniumcarbonat, Kaliumcarbonat bzw. Kalihydrat ausschüttelt.[2]) Man kann deshalb dem Befund der genannten Autoren, der eine praktische Übereinstimmung der Zusammensetzung von Weich- bzw. Hartmanilakopal ergab, nur eine bedingte Bedeutung beilegen, wenngleich nicht verkannt werden soll, daß schon diese

[1]) Arch. Pharm. **240**, 202 (1902).
[2]) Vgl. z. B. H. Wolff, Farbenzeitung **31**, 807 (1925/26).

Digitized by Google

Ergebnisse mindestens einen Hinweis auf die vermutete Analogie darstellen.

Die von A. Tschirch und M. Koch in beiden Kopalen (zu 75 bzw. 80 Proc.) festgestellte Hauptsäure ist die Mankopalolsäure, der die Formel $C_{10}H_{18}O_2$ zuerteilt wurde. Das Produkt blieb amorph und ließ sich über die Bleisalze in eine α- bzw. β-Säure trennen, deren Schmelzpunkte zu 85° bis 90° C, bzw. 83—88° C angegeben wurden. Die Säurezahl war in beiden Fällen etwa 325. Neben der Mankopalolsäure stellten Tschirch und Koch im Weichmanilakopal sodann noch zwei weitere Säuren fest, die zusammen in einer Menge von etwa 4 Proc. erhalten wurden und die Bezeichnungen Mankopalinsäure (krystallisierbar, Schmelzpunkt 175° C, Säurezahl 397,6) und Mankopalensäure (amorph, Schmelzp. 100—105° C, Säurezahl etwa 395) erhielten. Als weitere Bestandteile wurden ein Resen und ein ätherisches Öl neben Bitterstoff usw. festgestellt.

Man kann schon aus den auffallend niedrigen Schmelzpunkten der Mankopalolsäuren und deren amorpher Beschaffenheit entnehmen, daß es sich um noch sehr unreine Produkte gehandelt haben muß. Selbst die krystallisiert erhaltene sogenannte Mankopalinsäure dürfte nicht rein gewesen sein. So erhielt nämlich G. F. Richmond durch Trennung der aus einer alkoholischen Lösung von Weichmanilakopal abgeschiedenen Kalisalze eine krystallisierte Säure $C_{10}H_{15}O_2$, welche den Schmelzp. 185—187° C aufwies.[1]) Daneben wurde noch eine amorphe einbasische Säure $C_{22}H_{34}O_4$ erhalten, für welche ein Schmelzpunkt nicht angegeben ist. Die krystallisierte Säure dürfte mit der Mankopalinsäure von Tschirch und Koch identisch sein; für das amorphe Produkt läßt sich irgendeine Identität indes nicht angeben.

Einen wesentlichen Fortschritt hinsichtlich der Aufklärung der Beschaffenheit des Weichmanilakopals hat in jüngster Zeit eine Arbeit von N. Kroll[2]) erbracht. Es

[1]) Philippine Journ. of Science 5, Sektion A. 177; C. 1910, II, 1054.

[2]) Unveröffentlichte Dissertation, Kiel; Referat vgl. H. Wolff, Farbenzeitung 31, 807 (1925/26).

Digitized by Google

ergab sich, daß wahrscheinlich nur eine Säure in Menge von 55 Proc. vorhanden ist, welche zweibasische Natur aufweist, krystallisierbar ist und die Zusammensetzung $C_{18}H_{30}(COOH)_2$ besitzt. Dieser Befund ist das Ergebnis einer besonders umständlichen Reinigungsmethode, deren Wichtigkeit sich aber daraus erkennen läßt, daß der Schmelzpunkt von ursprünglich 87—90° C (etwa entsprechend dem der Mankopalolsäuren von Tschirch und Koch) auf zunächst 196° C (entsprechend etwa der Säure von Richmond) und schließlich 204° C gesteigert werden konnte. Die Zuverlässigkeit des Krollschen Befundes ergibt sich auch bei Berechnung der Säurezahl des benutzten Kopals. Da die gefundene Säure die Säurezahl 324 aufwies, würde sich für den Kopal selbst die Säurezahl 178 ableiten, was mit den tatsächlich bei Weichmanilasorten feststellbaren Werten gut übereinstimmt. Unterwirft man die Angaben von Tschirch und Koch einer gleichen Kontrolle, so kommt man zu berechneten Werten, welche um etwa 100 Einheiten *über* den experimentell feststellbaren liegen.

H. Wolff hat anläßlich Erstattung seines Referates über die Krollsche Arbeit die Frage aufgeworfen, ob die im Hartmanilakopal vorhandenen Harzsäuren die gleichen sein möchten wie im Weichmanilakopal oder nicht. Außer der zweibasischen Säure von Kroll käme hierbei noch eine einbasische der Formel $C_{18}H_{31}(COOH)$ in Frage, welche aus der ersteren durch Abspaltung von Kohlendioxyd hervorgeht. Wolff vermochte durch Ausschüttlung der ätherischen Lösung des Hartmanilakopals mittels Natriumbicarbonats eine Harzsäure zu isolieren, deren Schmelzpunkt 160—162° C betrug. Die Säurezahl wurde zu 386 gefunden, woraus der Schluß gezogen wurde, daß Vorliegen der Krollschen Säuren sehr unwahrscheinlich sei, da eine zu hohe Säurezahl kaum denkbar wäre.

Diese Schlußfolgerung würde für Stoffe anderer Art sicherlich zutreffen. Man muß indes berücksichtigen, daß es sich hier um kolloidale Produkte handelt, die also weitgehende Neigung zur Bildung von Adsorptionsverbindungen aufweisen und insbesondere auch Reste von zur Abscheidung

Digitized by Google

benutzter Mineralsäure leicht festhalten können. Dieser Schluß ist um so mehr berechtigt, als es nämlich tatsächlich leicht gelingt, die zweibasische Säure von Kroll in ganz beträchtlichen Mengen (vorläufig bis zu 35 Proc.) aus Hartmanilakopal zu isolieren, sofern man ein für diesen Kopal wirklich geeignetes Trennungsverfahren anwendet. Wie kompliziert die Verhältnisse liegen, ergibt sich daraus, daß die gleiche Methodik bei Anwendung auf Weichmanila praktisch versagt, indem die Ausbeute hier auf nur etwa 4 Proc. sinkt.

Die Übereinstimmung der Säure aus Hartmanila mit der von Kroll ergibt sich nicht nur aus der Gleichheit der Schmelzpunkte (204° C, auch bei der Mischung) und der Säurezahlen, sondern auch auf Grund des Nachweises nur einer Doppelbindung. Da natürlich der Hartkopal, wie ja auch auf Grund der Säurezahlen zu schließen ist, keine höheren Gehalte an Harzsäuren zeigen wird als der Weichkopal (55 Proc.), so muß der Nachweis von bereits 35 Proc. einer im letzteren vorhandenen Säure tatsächlich als Beleg für weitgehende chemische Analogie gewertet werden. Daran ändert auch der Umstand nichts, daß sehr wahrscheinlich im Hartkopal noch eine zweite Säure in größerer Menge enthalten ist, welche, wie aus dem bis jetzt erreichten Schmelzpunkt von ungefähr 280° C zu schließen ist, von der ursprünglich vorherrschenden bzw. allein vorhandenen zweibasischen Säure vom Schmelzp. 204° C sicher verschieden sein muß. Ob es sich hierbei um ein einbasisches Produkt (etwa $C_{18}H_{31}(COOH)$) handeln wird oder um eine Oxysäure, muß noch entschieden werden.

Was die Benennung der im Weichmanila- und Hartmanilakopal vorherrschenden zweibasischen Säure angeht, so könnten von vornherein gewisse Zweifel bestehen. Tschirch und Koch nannten die einzige krystallisierte Substanz Mankopalinsäure. Charakteristisch war, daß dieses Produkt sich in der Ammoniumcarbonatausschüttlung vorfand, welche beim Hartmanilakopal trotz Steigerung der Salzkonzentration auf 10 Proc. *keine* Extraktionswirkung ausübte. Interessanterweise vermochte nun Kroll seine

Digitized by Google

Säure aus der ätherischen Lösung *nicht* mittels Ammoncarbonats, sondern erst mittels Natriumcarbonats zu extrahieren. Demgegenüber steht nun aber die Tatsache der sogar sehr leichten Aufnahmefähigkeit der gleichen Säure durch Ammoniumcarbonat aus dem zur Extraktion vorbereiteten Hartmanilakopal. Man darf hieraus entnehmen, daß die Wirkung des Ammoniumcarbonats weitgehend durch Anwesenheit anderer Stoffe beeinflußt wird, wie dies dem Wesen einer Peptisation entspricht. Tatsächlich zeigt die Säure in vielen Lösungsmitteln Neigung zur kolloidalen Verteilung, was unter anderem bei Ermittlung des Molekulargewichtes zu beachten ist. Unzweifelhaft muß weiterhin die Formel für Mankopalinsäure ($C_8H_{12}O_2$) angefochten werden. Vor allem kann die gefundene Jodzahl (90,5) mit ihr nicht im Einklang sein, da bereits *eine* Doppelbindung die Jodzahl 181 verlangt. Unsicher ist auch das Ergebnis der Molekulargewichtsbestimmung, zumal gerade das hierfür benutzte Aceton mit der Säure vom Schmelzp. 204° C Siedepunktserniedrigungen liefert, was auf anormale Lösungsverhältnisse (kolloidale Lösung) hindeutet. Man wird deshalb sehr wahrscheinlich Mankopalinsäure als solche streichen können, da es sich in Wirklichkeit um Mankopalolsäure gehandelt haben wird. Aus diesem Grunde erscheint auch die Bezeichnung der Säure vom Schmelzp. 204° C als Mankopalolsäure gerechtfertigt. Eine Unterscheidung einer α- bzw. β-Form dürfte nicht in Betracht kommen; wenigstens liegt vorläufig kein Grund vor, an der Einheitlichkeit der jetzt vorliegenden Produkte zu zweifeln.

Die Untersuchung wird fortgesetzt.

Experimenteller Teil.

(In Gemeinschaft mit *W. Conrad.*)

I. Extraktion von Hartmanilakopal mit Ammoniumcarbonatlösung.

Da die von Tschirch und Koch angewandte Methode einer fraktionierten Ausschüttlung der ätherischen Lösung des Hartkopals mit schwachen Basen nur zu unreinen

Digitized by Google

Produkten geführt hatte, wurde ein Verfahren benutzt, bei welchem von vornherein auf möglichst weitgehende Abschwächung des kolloidalen Charakters der vorliegenden Substanzen hingearbeitet werden konnte. Nach einigen Vorversuchen erwies sich folgender Weg als brauchbar:

Je 250 g des in bohnengroße Stücke zerschlagenen Harzes wurden mit etwa 1 Liter 5-proc. Kalihydratlösung übergossen und dann durch Einleiten eines Dampfstromes erhitzt. Hierbei erfolgte im Laufe von 1—2 Stunden klare Lösung des Harzes; gleichzeitig sammelten sich in der Vorlage nicht unbeträchtliche Mengen ätherischen Öles (etwa 5—7 Proc.) an. Die dunkelbraune Harzlösung wurde schließlich koliert.

Zur Abscheidung der gelösten Stoffe wurde zunächst auf etwa 30° C erwärmt und dann mit Salzsäure angesäuert. Es entstand eine überaus voluminöse Fällung, die durch längeres Erhitzen in eine mehr körnige Beschaffenheit übergeführt werden konnte, was sich aber im Hinblick auf die nachfolgende Behandlung nicht als förderlich erwies. Es wurde daher gleich direkt abfiltriert und mit kaltem Wasser nachgewaschen. Die völlige Entfernung der Mineralsäure ist kaum möglich, überdies auch nicht erforderlich.

Die abgesaugten Massen wurden nunmehr möglichst fein innerhalb Ammoniumcarbonatlösung verteilt. Deren Konzentration betrug anfangs etwa 1 Proc.; es zeigte sich aber späterhin, daß man vorteilhafter Weise mit 5—10-proc. Lösungen arbeiten kann, was nicht nur die an sich ziemlich langwierigen Operationen verkürzt, sondern auch sichere Gewähr für restlose Neutralisation der Mineralsäurereste bietet, ohne die Wirksamkeit der alkalischen Flüssigkeit merklich abzuschwächen. Auf insgesamt 1 kg Hartkopal kamen in der Regel 15—25 Liter der meist 5-proc. Ammoniumcarbonatlösung zur Anwendung. Das Ganze wurde in Glasballons eingefüllt und unter öfterem Durchschütteln mehrere Tage stehen gelassen.

Nach hinreichend langer Einwirkung wurde portionsweise abfiltriert. Die klaren, zunächst gelbbraunen Filtrate wurden mit Salzsäure angesäuert, wobei eine schaumige

Digitized by Google

Fällung entstand, deren Filtration keine Schwierigkeiten bot. Beim Auswaschen wurde auf möglichst weitgehende Neutralität sorgfältig geachtet. Das Produkt wurde schließlich zwischen Fließpapier abgepreßt und bei gelinder Wärme getrocknet.

Die beim Abfiltrieren des Ammoniumcarbonats verbleibenden Rückstände wurden vereinigt und mit neuen Mengen Ammoniumcarbonatlösung angesetzt. Dies Verfahren wurde so lange wiederholt, bis das Filtrat beim Ansäuern nur noch ganz leichte Trübungen gab. Bemerkt sei, daß bei der zweiten und den folgenden Extraktionen die Filtrate schnelle Aufhellung zeigten. Auch die Fällungen wurden schließlich schneeweiß.

Die Ausbeuten an Fällungsprodukt betrugen bis zu 35 Proc.; die Beschaffenheit war unverkennbar mikrokrystallin. Die Schmelzpunkte schwankten innerhalb erheblicher Grenzen (etwa 100—150° C).

II. Reindarstellung des Fällungsproduktes.

Die Reinigung der Rohsäure ließ sich unschwierig in folgender Weise erzielen: Das völlig trockne Rohprodukt wurde in einem Gemisch gleicher Teile Äthyl- und Methylalkohol warm gelöst, die Lösung sofort filtriert und dann langsam abkühlen gelassen. Hierbei erfolgte eine reichliche Abscheidung zunächst schwach gelblicher Krystalle, die bei mehrmaliger Wiederholung des Verfahrens schließlich rein weiße Beschaffenheit annahmen. Von Interesse ist die Beobachtung, daß bei zunehmendem Reinheitsgrade die Löslichkeit geringer wird. Die Ursache dürfte darin zu suchen sein, daß die Neigung zur bloß kolloidalen Verteilung in dem Maße zurücktritt, wie die Fremdstoffe (Schutzkolloide) entfernt werden. Der Schmelzp. 195—197° C (entsprechend dem Befunde von Richmond) bleibt des öfteren ziemlich lange erhalten. Der Höchstschmelzpunkt von 204° C erforderte von da ab noch mindestens ein zweimaliges Umkrystallisieren, am besten aus Essigester.

Die aus gewöhnlichem Manilakopal, „Pontianak“ (einer

Digitized by Google

besonderen Varietät des Hartmanilakopals) und aus Weichmanila erhältlichen Säuren zeigten nach entsprechender Reinigung sämtlich den Schmelzp. 204° C, der auch den Gemischen zukam. Es handelte sich also in allen Fällen um das gleiche Produkt.

Beim Erhitzen über den Schmelzpunkt wird Kohlendioxyd abgespalten, wie dies auch von Kroll angegeben wird. Die Säure ist löslich in Aceton, Essigester, Methyl- und Äthylalkohol, Eisessig, Phenol, unlöslich in Chloroform und Benzol.

A. Elementaranalysen:

0,1761, 0,1698, 0,1766 g Subst.: 0,4538, 0,4404, 0,4580 g CO_2, 0,1472, 0,1402, 0,1520 g H_2O.

$C_{20}H_{30}O_4$	Ber. C 71,86	H 8,98
$C_{20}H_{32}O_4$	„ 71,43	„ 9,52
$C_{19}H_{30}O_4$	„ 70,81	„ 9,32
	Gef. „ 70,28, 70,74, 70,74	„ 9,36, 9,24, 9,63.

Die Formel $C_{20}H_{30}O_4$ (Richmond) dürfte hiernach sehr wahrscheinlich ausscheiden. Schwieriger ist dies für die Formel $C_{20}H_{32}O_4$ von Kroll zu sagen, obwohl unzweifelhaft die gefundenen Werte besser auf eine Bruttoformel $C_{19}H_{30}O_4$ stimmen.

B. Kennzahlen:

0,9998, 1,0164 g Subst.: 5,71, 5,81 ccm $^n/_1$-KOH. — 0,2492, 0,2622 g Subst.: 15,49, 16,09 ccm $^n/_{10}$-Thiosulfat (Hanus).

$C_{20}H_{32}O_4$	Ber. S.-Z. 333	J.-Z. 75,59
$C_{19}H_{30}O_4$	„ 348	„ 79,88
	Gef. „ 320,4, 320,5	„ 78,9, 77,9.

Auch diese Werte lassen eine sichere Unterscheidung zwischen den zur Auswahl stehenden Formeln nicht zu. Bemerkt sei, daß Kroll als Jodzahl den Wert 91,2 angegeben hat, was etwas hoch erscheint. Interessanter Weise haben Tschirch und Koch bei ihrer Mankopalinsäure fast das gleiche Resultat erzielt (90,5).

Molekulargewichtsbestimmungen. Zur Ausführung von Molekulargewichtsbestimmungen erwiesen sich Aceton als völlig ungeeignet, Essigester, Äthylalkohol, Methylalkohol, Campher und Naphtalin als wenig geeignet. Die Ursache ist

Digitized by Google

darin zu sehen, daß in allen diesen Lösungsmitteln die erreichte Dispersität unzureichend ist. Dies machte sich z. T. durch Siededepressionen (Aceton), überaus langsame Einstellungen (Essigester, Methyl- und Äthylalkohol), Assoziationen (Naphtalin), Entmischungen (Campher) bemerkbar. Eine völlig klare Lösung ergab Phenol; dieses verhielt sich auch sonst einwandfrei.

0,1944, 0,2095 g Subst. in 17,1 g Phenol: 0,263°, 0,270° Depression. — 0,1631, 0,1391 g Subst. in 19,81 g Phenol: 0,185°, 0,153° Depression.

$C_{20}H_{32}O_4$	Ber. Mol.-Gew.	336
$C_{19}H_{30}O_4$	„	322
	Gef. „	305, 327, 321, 330.

III. Behandlung der Rückstände von der Ammoniumcarbonatextraktion.

Bezüglich der Behandlung der bei der Ammoniumcarbonatextraktion verbleibenden Rückstände sei hier nur bemerkt, daß sich diese als überaus schwierig erwiesen hat. Einigermaßen gangbar scheint folgender Weg zu sein: Der Rückstand wird zunächst getrocknet und dann mit etwa 5-proc. Natriumcarbonatlösung erwärmt, wobei unter Hinterlassung eines Rückstandes eine trübe Lösung erhalten wird. Diese klärt sich bei längerem Stehen, worauf abgegossen und mit Kohlendioxyd behandelt wird. Das hierbei zur Abscheidung gelangende Produkt wird abfiltriert, getrocknet und in Alkohol aufgenommen, worauf mit verdünnter alkoholischer Bleiacetatlösung gefällt wird. Das Bleisalz wird gesammelt, gewaschen und mit salzsäurehaltigem Alkohol zerlegt. Die in Freiheit gesetzte Säure wird warm extrahiert und dann durch Wasser abgeschieden. Diese Behandlung muß indes mehrfach wiederholt werden, ehe der ursprünglich bei etwa 210° bis 220° C liegende Schmelzpunkt eine Erhöhung bis gegen 280° C erfährt. Die Säurezahl scheint gegen 190 zu liegen, was vielleicht auf Vorliegen der aus der Krollschen Säure durch Kohlendioxydabspaltung erhältlichen einbasischen Säure ($C_{18}H_{31}(COOH)$) hindeutet. Ebensogut kann es sich aber auch um ein oxydiertes Produkt handeln.

Digitized by Google

Höhere Terpenverbindungen. XXX.[1]) Über die Konstitution des Eudesmols;

von *L. Ruzicka* und *E. Capato.*

[Aus den organisch-chemischen Laboratorien der Technischen Hochschule in Zürich und der Universität in Utrecht.]

(Eingelaufen am 29. Dezember 1926.)

Das Eudesmol, ein krystallisierter Sesquiterpenalkohol $C_{15}H_{26}O$, ist im ätherischen Öl zahlreicher Eucalyptusarten (Familie Myrtaceae) enthalten.[2]) Erst kürzlich gelang es A. R. Penfold[3]) diesen Alkohol auch in einer neukaledonischen Araucariaart (Familie Pinaceae) nachzuweisen. Das durch Wasserabspaltung aus Eudesmol herstellbare Eudesmen kommt nach Baker und Smith[4]) sowie nach Penfold[5]) gleichfalls in verschiedenen Eucalyptusölen vor. Hervorzuheben ist noch, daß das Vorkommen von Eudesmol nicht für alle Eucalyptusarten charakteristisch ist. Schimmel & Co.[6]) stellten gerade in der verbreitetsten Eucalyptusart, dem E. globulus, einen anderen Sesquiterpenalkohol, das mit Eudesmol isomere Globulol, fest. Während nun die Sesquiterpenverbindungen des E. globulusöls nach Ruzicka und Pontalti[7]) dem Cadinentypus angehören, ist nach Ruzicka, Meyer und Mingazzini[8]) auch das flüssige neben dem Eudesmol vorkommende Gemisch von Sesquiterpenalkoholen aus Vertretern des Eudesmoltypus zusammengesetzt.

---

[1]) XXIX. Mitteil. Helv. **9**, 962 (1926).

[2]) Vgl. darüber Semmler, Äther. Öle, Bd. III, 806 (1906), sowie zahlreiche diesbezügliche Abhandlungen von Baker und Smith, sowie A. R. Penfold.

[3]) Nach einer freundlichen Privatmitteilung.

[4]) Proc. Roy. Soc. **45**, 267 (1911).

[5]) Ber. d. Firma Schimmel & Co., **1922**, 44.

[6]) Ber. d. Firma Schimmel & Co., **1904**, I. 45.

[7]) Helv. **6**, 859 (1923).

[8]) Helv. **5**, 362 (1922).

Digitized by Google

Das bei 80° schmelzende Eudesmol ist durch verschiedene krystallisierte Derivate charakterisiert. So liefert es nach Baker und Smith[1]) ein Dibromid vom Schmelzpunkt 55—56° und aus Eudesmol sowie aus Eudesmen ist ein Dichlorhydrat vom Schmelzp. 79—80° und ein Dibromhydrat[2]) vom Schmelzp. 104—105° erhältlich. Semmler und Tobias[2]) stellten ferner aus Eudesmol ein flüssiges Acetat her und wiesen durch die katalytische Hydrierung des Eudesmols zum gesättigten Dihydroprodukt $C_{15}H_{28}O$, sowie des Eudesmens zum gesättigten Tetrahydro-eudesmen $C_{15}H_{28}$ das Vorhandensein zweier Ringe bei diesen Verbindungen einwandfrei nach.

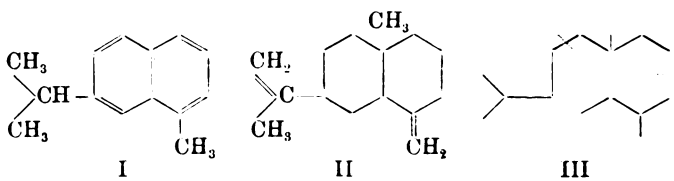
Bei den älteren Abbauversuchen ist es nicht gelungen, aus Eudesmol oder Eudesmen zu Körpern von bekannter Konstitution zu gelangen. Smith[1]) erhielt zwar durch Einwirkung verdünnter Salpetersäure auf Eudesmol eine bei 165—168° schmelzende Säure, die er irrtümlicherweise als i-Camphoronsäure ansieht, ohne allerdings dafür eine Stütze zu geben. Semmler und Tobias[3]) konnten bei der Behandlung des Eudesmols mit Ozon sowie mit Kaliumpermanganat keine durchsichtigen Resultate erzielen. Ebenso lieferte auch die Ozonisation des Eudesmens Semmler und Risse[4]) keine irgendwie verwertbaren Ergebnisse, ausgenommen eine Andeutung über die Verschiedenheit von Eudesmen und Selinen, die sonst nach den physikalischen Daten sehr ähnlich sind.

Einzig die Dehydrierung des Eudesmols und des Eudesmens mit Schwefel ergibt nach Ruzicka, Meyer und Mingazzini[5]) einen Körper $C_{14}H_{16}$, benannt Eudalin, dessen Konstitution auf Grund der Synthese von Ruzicka und Stoll[6]) als *3-Isopropyl-5-methyl-naphtalin* (I) erkannt wurde. Dadurch ist die gegenseitige Bindungsart von 14 Kohlen-

[1]) Vgl. Literatur bei Semmler, Äther. Öle, Bd. III, 806 (1906).
[2]) Semmler u. Tobias, B. 46, 2026 (1913).
[3]) B. 46, 2030 (1913).
[4]) B. 46, 2305 (1913).
[5]) Helv. 5, 362 (1922).
[6]) Helv. 5, 925 (1922).

Digitized by Google

stoffatomen in der Molekel dieser Verbindungen festgestellt. Beim Sesquiterpen Selinen, das infolge der Bildung von Eudalin bei der Dehydrierung zum gleichen Typus der Sesquiterpenreihe gehört wie Eudesmol, konnten Ruzicka und Stoll[1]) auch die Lage des 15. Kohlenstoffatoms fixieren (entsprechend der Formel II). In diesem Kohlenstoffgerüst offenbart sich nun eine ganz bestimmte Aufbauregelmäßigkeit, die auch für den Haupttypus der Sesquiterpenreihe, den Cadinentypus, charakteristisch ist, nämlich Aufbau des Gerüstes aus einer regelmäßigen 3-Isoprenkette (III). Bei der großen Analogie im Aufbau des Kohlenstoffgerüstes in der Sesquiterpenreihe dürfte vorläufig als Arbeitshypothese angenommen werden, daß dem 15. Kohlenstoffatom des



Eudesmols und Eudesmens die gleiche Lage wie im Selinen zukomme.

Unter dieser Voraussetzung, die durch die Ergebnisse folgender Untersuchung experimentell gestützt wurde, bleibt als einzige Aufgabe der Bestimmung der Konstitutionsformel des Eudesmols, die Lage der Hydroxylgruppe und der Kohlenstoffdoppelbindung ausfindig zu machen. Da das Eudesmen, wie wohl allgemein die Sesquiterpenkohlenwasserstoffe, ein Gemisch Isomerer vorstellt, bei denen die 2 Doppelbindungen in verschiedenen Richtungen von den 2 Kohlenstoffatomen ausgehen, die im Eudesmen-dichlorhydrat die Chloratome tragen, so ist die Konstitution des Eudesmens bzw. Eudesmengemisches in der Hauptsache schon durch die Konstitutionsaufklärung des Eudesmols und Eudesmen-dichlorhydrats festgelegt.

Durch unsere ziemlich genaue Kenntnis des Kohlenstoffgerüstes des Eudesmols wurde die Aufgabe der weiteren

[1]) Helv. **6**, 846 (1923).

Digitized by Google

Konstitutionsermittelung wesentlich vereinfacht. Es war dazu nicht nötig zu Abbauprodukten von bekannter Konstitution vorzudringen, da schon die relative Zusammensetzung der Abbauprodukte Schlüsse auf die Lagerung der Substituenten (Hydroxyl, Chlor) und der Doppelbindungen im Kohlenstoffgerüst erlaubte.

Zunächst wurde die Einwirkung starker Säuren auf Eudesmen untersucht. Gemäß den Erfahrungen aus der Terpenreihe ist anzunehmen, daß semi- und extracyclisch gelagerte Doppelbindungen dabei in den Ring wandern müßten; speziell das Vorhandensein von Doppelbindungen letzterer Art sollte sich so erkennen lassen, da das umgelagerte Eudesmen nicht mehr das gleiche Dichlorhydrat liefern könnte wie das natürliche. Es ist schon bekannt[1]), daß ein beim kurzen Kochen von Eudesmol mit starker Ameisensäure entstehender Kohlenwasserstoff wieder Eudesmen-dichlorhydrat liefert. Wir erhielten beim Kochen des Eudesmens mit alkoholischer Schwefelsäure zwar einen Kohlenwasserstoff, dessen $[\alpha]_D$ von etwa $+ 50^0$ des Eudesmens auf über $+ 100^0$ anstieg, der jedoch immer noch in guter Ausbeute das Eudesmen-dichlorhydrat gibt. Starke Säuren bewirken also bei Eudesmen keine Verschiebung der Doppelbindungen von den beiden Kohlenstoffatomen weg, welche die Chloratome des Dichlorhydrats tragen. Ein Pendeln der Doppelbindungen um diese Kohlenstoffatome in verschiedene Richtungen mag dagegen dabei stattfinden.

Zur Ermittlung der Lage der Doppelbindung im Eudesmol wurde nun die Ozonisation desselben genauer untersucht. Semmler und Tobias[2]) erwähnen zwar diese Reaktion ohne Erfolg untersucht zu haben. Da jedoch die Autoren die Arbeitsweise nicht beschreiben, untersuchten wir die Einwirkung von Ozon auf Eudesmol bei 0^0 in Petrolätherlösung, also unter Bedingungen, wo das Cadinol nach Ruzicka und Stoll[3]) einigermaßen brauchbare Resultate ergab. Nach diesem von Harries[4]) für die Über-

[1]) Semmler u. Tobias, B. **46**, 2028 (1913).
[2]) B. **46**, 2030 (1913). [3]) Helv. **7**, 94 (1924). [4]) B. **45**, 936 (1912).

Digitized by Google

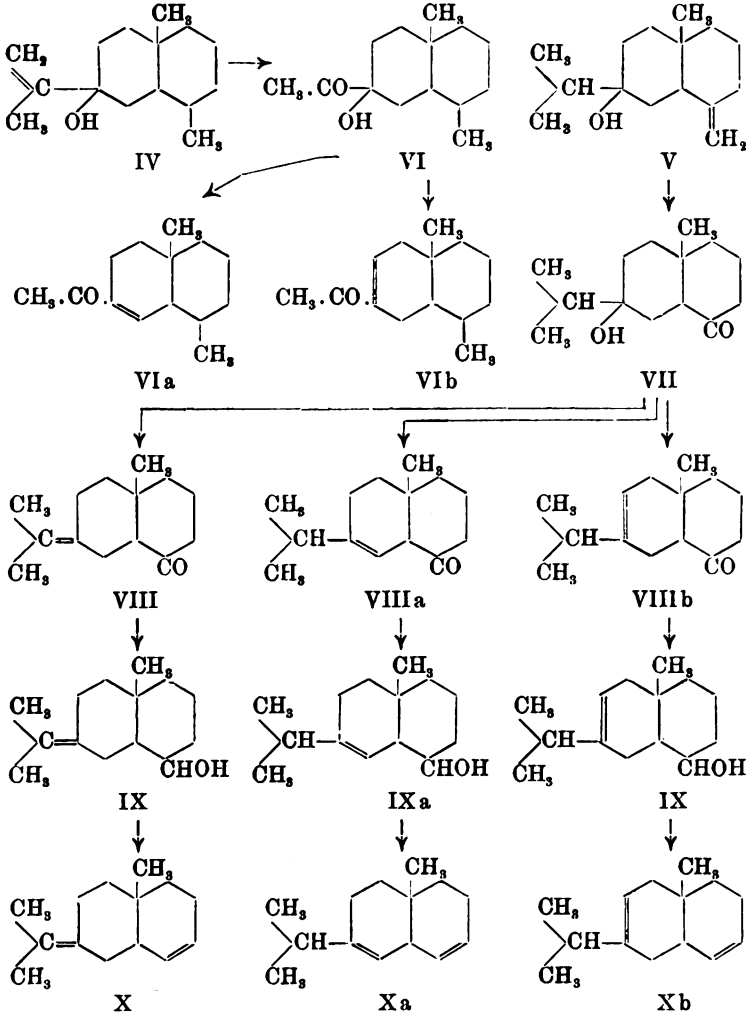
führung von ungesättigten tertiären Alkoholen in die normalen Ozonide angegebenen Verfahren fällt das entstandene Ozonid als in Petroläther schwer löslich aus und wird so der weiteren Einwirkung von Ozon entzogen, während in Lösungsmitteln, worin das Ozonid löslich ist, das Ozon eine Wasserabspaltung aus dem Alkohol bewirkt und sich dann naturgemäß sofort auch an die neu entstandene Doppelbindung anlagert.

Das Spaltprodukt des Eudesmolozonids wurde zur Zerstörung etwa beigemengter Carbonyl-peroxyde mit Natronlauge gekocht und es konnte daraus durch fraktionierte Destillation ein flüssiger Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ isoliert werden. Die Ketongruppe wurde durch Bildung des entsprechenden Semicarbazons vom Schmelzpunkt etwa 185° nachgewiesen. Daß dem anderen Sauerstoffatom die Funktion einer Hydroxylgruppe (und nicht etwa die eines gegen Alkali sehr beständigen Peroxyds) zukommt, folgt aus der Bildung des ungesättigten Ketons $C_{14}H_{22}O$ bei der Wasserabspaltung aus dem Ketonalkohol durch Kochen mit starker Ameisensäure. Dieses Keton war durch ein bei etwa 215° schmelzendes Semicarbazon charakterisiert. Auch in den tief siedenden Ozonidspaltprodukten waren geringe Mengen eines Ketons der gleichen Zusammensetzung vorhanden, dessen Semicarbazon einen nur wenig abweichenden Schmelzpunkt (etwa 225°) aufwies. Es ist dabei aber zu berücksichtigen, daß das Keton $C_{14}H_{22}O$ aus einem Gemisch Isomerer mit verschiedener Lage der Doppelbindung (etwa entsprechend den Formeln VIII, VIIIa und b) bestehen wird. Die rohen Semicarbazone schmelzen daher auch tiefer und der Schmelzpunkt steigt allmählich bei oftmaligem Umkrystallisieren.

Die Bildung der Verbindungen mit obigen Bruttoformeln aus Eudesmol, läßt sich nur durch die Abtrennung einer Methylengruppe aus einer Seitenkette erklären. Für diese Bindungsart gibt es zwei Möglichkeiten, die durch die Formeln IV und V ausgedrückt sind, wobei der Hydroxylgruppe gleich die Lage zugewiesen wird, wie sie aus dem unten beschriebenen Abbau des Dihydroeudesmens folgt.

Digitized by Google

Die Doppelbindung des Eudesmols könnte also in Form einer semicyclisch gebundenen Methylengruppe oder einer Isopropenylgruppe vorhanden sein. Dementsprechend käme



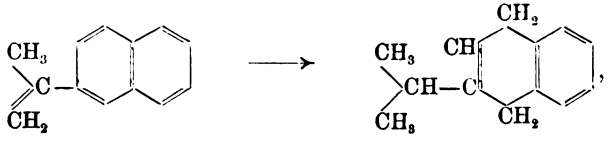
dem Ketonalkohol $C_{14}H_{24}O_2$ entweder die Formel VI oder VII zu und dem Keton $C_{14}H_{22}O$ die Formel VIII, VIIIa bzw. VIIIb oder aber VIa bzw. b.

Digitized by Google

Bei der Reduktion dieses ungesättigten Ketons $C_{14}H_{22}O$ mit Natrium und Alkohol müßte bei Richtigkeit der Formeln VIa bzw. b (mit einer der Ketogruppe konjugierten Doppelbindung) ein gesättigter sekundärer Alkohol $C_{14}H_{26}O$ entstehen. Nach der Reinigung des gewonnenen Alkohols über die Phtalestersäure konnte dafür aber die Formel $C_{14}H_{24}O$ eines ungesättigten Alkohols (IX, IXa, IXb) ermittelt werden, der sich aus den Ketonen VIII, VIIIa, VIIIb ableiten läßt, bei denen die Doppelbindung der Ketogruppe nicht benachbart ist und deshalb mit Natrium und Alkohol nicht hydriert werden kann.

Daß dem Alkohol tatsächlich das durch die Formeln VII, VIII, IX (und nicht VI) ausgedrückte Kohlenstoffgerüst zukommt, konnte dadurch bewiesen werden, daß der daraus durch Wasserabspaltung entstehende Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{22}$ (X, Xa, Xb) bei der Dehydrierung mit 3 Atomen Schwefel β-Isopropyl-naphtalin liefert, während sich, ausgehend vom Kohlenstoffgerüste VI, 3-Äthyl-5-methyl-naphtalin hätte bilden müssen.

Ein β-Isopropyl-naphtalin wurde von Roux[1]) durch Behandlung von Naphtalin mit Propylbromid und Aluminiumchlorid gewonnen. Es ist aber keineswegs sicher, ob dabei ein völlig einheitliches β-Isopropylderivat ohne geringe Beimengungen von Propyl- und α-substituierten Verbindungen entsteht. Wir stellten daher ein Vergleichspräparat auf einwandfreiem Wege her. Aus β-Naphtoesäure-äthylester wurde mit Methylmagnesiumjodid β-Oxyisopropyl-naphtalin hergestellt. Das daraus durch Wasserabspaltung gebildete Isopropenylderivat liefert beim Reduzieren mit Natrium und Alkohol das Dihydro-β-isopropyl-naphtalin, vielleicht folgender Formel,

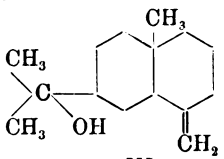


[1]) A. ch. [6], **12**, 315 (1887).

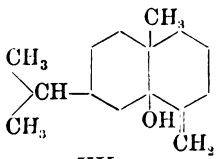
Digitized by Google

woraus mit 1 Atom Schwefel glatt der Naphtalinkohlenwasserstoff entsteht.

Es wurde so also nachgewiesen, daß im Eudesmol eine semicyclisch gebundene Methylengruppe (nach Formel V) vorhanden ist. Zur weiteren Konstitutionsaufklärung war dann die Lage der Hydroxylgruppe zu bestimmen. Der Umstand, daß Eudesmol keine Phtalestersäure liefert und ferner die starke Neigung zur Wasserabspaltung sprechen für eine tertiäre Bindung der Hydroxylgruppe. Nach dem Kohlenstoffgerüst des Eudesmols kommen bei diesem Alkohol nur 3 Möglichkeiten einer tertiären Bindung der Hydroxylgruppe in Betracht: außer der Formel V noch XI und XII.

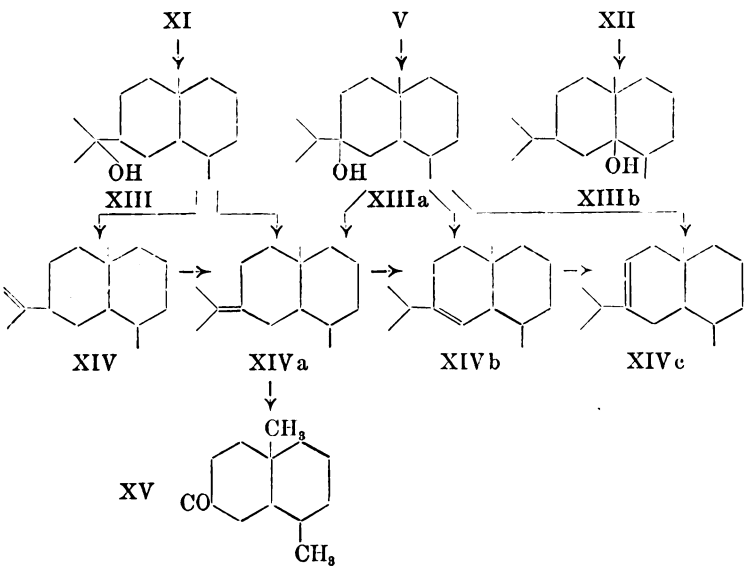


XI



XII

Um zwischen diesen Formeln unterscheiden zu können, wurde zunächst die Doppelbindung hydriert und dann das



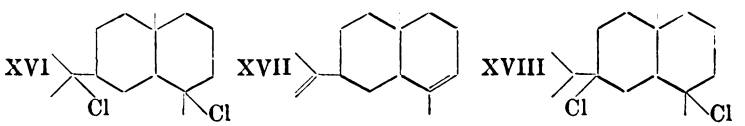
Digitized by Google

durch Wasserabspaltung aus dem Dihydro-eudesmol gebildete Dihydro-eudesmen gemäß den einleitend dargelegten Gesichtspunkten ozonisiert.

Die Wasserabspaltung aus dem Dihydro-eudesmol wurde nach den Angaben von Semmler und Tobias (a. a. O.) mit kochender Ameisensäure durchgeführt. Aus den drei möglichen Formeln für Dihydro-eudesmol (XIII, XIIIa und b) würden sich für Dihydro-eudesmen verschiedene Formeln ableiten. Das Ergebnis der Ozonisation dieses Kohlenwasserstoffs erlaubt nun darunter eine Entscheidung zu treffen.

Die neutralen Ozonidspaltprodukte des Dihydro-eudesmens bestehen großenteils aus einem Keton $C_{12}H_{20}O$, das auch ein entsprechend zusammengesetztes Semicarbazon liefert. Nur die Formel XIVa des Dihydro-eudesmens bietet die Erklärung für die Bildung eines solchen Ketons. Denn aus dem Kohlenwasserstoff XIV müßte sich ein Keton, $C_{14}H_{24}O$, bilden und aus XIVb und c würde ein Ketoaldehyd als primäres neutrales Ozonidspaltprodukt folgen, der sich durch innere Kondensation in ein Keton, $C_{15}H_{24}O$, umwandeln könnte.

Das Dihydro-eudesmen XIVa ließe sich nun aus den beiden Eudesmolformeln XI und V ableiten. Zwischen denselben läßt sich nun auf Grund folgender Erwägungen eine Entscheidung treffen. Aus der Formel XI würde sich für Eudesmen-dichlorhydrat (Schmelzp. 79°) die gleiche Strukturformel XVI ableiten, die dem

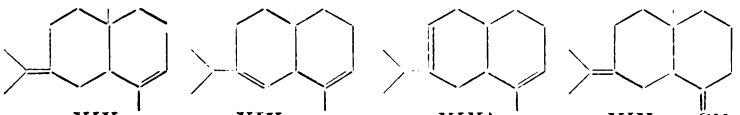


Selinen-dichlorhydrat (Schmelzp. 74°) zukommt. Da aber diese beiden Chlorhydrate nicht identisch sind, so müßte sich ein so gebautes Eudesmen-dichlorhydrat durch Stereoisomerie der Seitenketten vom Selinen-dichlorhydrat unterscheiden. Wenn dies zutreffen würde, so sollte das aus dem Dichlorhydrat regenerierte Eudesmen mit α-Selinen (XVII) strukturidentisch sein. Dagegen spricht jedoch der Umstand

Digitized by Google

daß Semmler und Risse[1]) ausdrücklich das verschiedene Verhalten dieser beiden Kohlenwasserstoffe bei der Ozonisation betonen.[2]) Auch die schon erwähnte Beständigkeit des regenerierten Eudesmens gegen starke Säuren, welche das α-Selinen isomerisieren[3]), spricht gegen deren Strukturidentität.

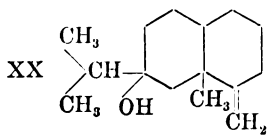
Nach allen diesen Erwägungen erscheint es sehr wahrscheinlich, daß dem Eudesmol die Formel V und dem Eudesmen-dichlorhydrat die Formel XVIII zukommt. Das regenerierte Eudesmen ist dagegen wahrscheinlich ein Gemisch von Kohlenwasserstoffen, die sich durch in verschiedener



XIX XIXa XIXb XIXc

Richtung hin verlaufende Halogenwasserstoffabspaltung bilden können (vgl. z.B. die Formel XIX und XIXa—c und ähnliche).

Schließlich sei noch erwähnt, daß die Formel V des Eudesmols, bei der die Stellung des 15. Kohlenstoffatoms oben auf Grund einer Hypothese angenommen wurde, zugleich auch die Lage dieses 15. Kohlenstoffatoms, das im Eudalin nicht enthalten ist, etwas näher und unabhängig von dieser Hypothese präzisiert. Man weiß, daß bei der Dehydrierung mit Schwefel nur tertiär am Ringe gebundene Methylgruppen abgespalten werden, und im Eudesmol sind nur zwei solche Stellungen der Methylgruppe möglich: außer der in Formel V angenommenen nur noch die entsprechend folgendem Schema XX, die jedoch vorläufig verworfen wer-



XX

---

[1]) B. 46, 2305 (1913).

[2]) Eudesmen lieferte zwar keine charakteristischen Abbauprodukte, aus Selinen bilden sich aber leicht charakterisierbare Produkte.

[3]) Ruzicka u. Stoll, Helv. 6, 850 (1923).

Digitized by Google

den muß, da sie den Aufbauregelmäßigkeiten in der Terpenreihe — Aufbau des Kohlenstoffgerüstes aus Isoprenresten — widerspricht.

Es ist bisher noch unentschieden, ob die in der Natur vorkommenden Sesquiterpene von hydrierten Naphtalintypus Derivate des *cis*- oder des *trans*-Dekalins sind. Wir beabsichtigen daher das Eudesmol zum 9-Methyl-dekalin abzubauen und dieses mit synthetischen *cis*- und *trans*-Methyldekalinen zu vergleichen. Der so wohl aufklärbare räumliche Bau des Eudesmols dürfte dann auf die ganze erwähnte Gruppe der Sesquiterpene ausgedehnt werden, da die physikalischen Konstanten der verschiedenen Vertreter innerhalb dieser Gruppe weitgehend übereinstimmen.

Experimenteller Teil.

Reinigung des Eudesmols.

Zur Gewinnung des für diese Untersuchung angewandten Eudesmols diente zuerst eine von der Firma Schimmel & Co. in Miltitz in freundlicher Weise zur Verfügung gestellte Eudesmolfraktion eines Eucalyptusöls. Die Hauptmenge verdanken wir der Liebenswürdigkeit des Herrn Dr. Penfold in Sidney, der uns hochsiedende Anteile des Öles von Eucalyptus Macarthuri zuschickte.

Diese Rohfraktionen waren annähernd gleich gut für die Gewinnung reinen Eudesmols geeignet. Die bei 140—170° (12 mm) siedenden Anteile wurden zunächst mit der gleichen Menge 10-proc. alkoholischer Kalilauge zur Verseifung etwa vorhandener Ester und Entfernung geringer Mengen saurer Bestandteile kurz gekocht. Die Hauptmenge des neutralen Produkts sott bei 150—160° (12 mm) und erstarrte vollständig zu einem mit Öl durchtränkten Krystallkuchen.

Semmler und Risse[1]) empfehlen die Reinigung dieses Roheudesmols durch Umkrystallisieren aus schwach essigsaurem verdünnten Alkohol nach einem bestimmten Verfahren zu bewirken. Wir fanden, daß man rascher ans Ziel kommt, wenn man verdünntes Aceton bei folgender Arbeitsweise anwendet.

Das oben gewonnene Roheudesmol wird in der 10fachen Menge Aceton gelöst und mit Wasser bis zur schwachen Trübung versetzt. Beim allmählichen Verdunsten des Acetons, das durch Rühren der Lösung mit einer Turbine beschleunigt werden kann, scheidet sich das Eudesmol in Form verfilzter langer Nädelchen aus, die gewöhnlich

[1]) B. 46, 2304 (1913).

Digitized by Google

nach dem Filtrieren und Auswaschen mit 50-proc. wäßrigen Aceton noch ölhaltig sind. Das Umkrystallisieren wird noch 1—2mal wiederholt, bis der Schmelzpunkt von 80° erreicht wird.

Da nicht alle Fraktionen des Roheudesmols gleich viel öliger Begleitalkohole enthalten, muß das Umkrystallisieren verschieden oft wiederholt werden. Enthält das beim erstmaligen Umkrystallisieren gewonnene Produkt relativ noch viel Öl, so ist es zweckmäßig, letzteres durch Abpressen auf Ton so weit wie möglich zu entfernen. Gerade für die Verarbeitung ölreichen Eudesmols ist die Acetonmethode vorzuziehen.

Einwirkung siedender alkoholischer Schwefelsäure auf Eudesmol.

10 g Eudesmol wurden mit einer Lösung von 2 g Schwefelsäure in 20 ccm Alkohol 18 Stunden am Rückfluß gekocht. Das nach der üblichen Aufarbeitung gewonnene Produkt wurde, nachdem es bei 12 mm vollständig unter 140° sott, also die Wasserabspaltung quantitativ war, durch nochmaliges Destillieren über Natrium, das dabei kaum angegriffen wurde, gereinigt. Die bei 128—132° (12 mm) siedende Hauptmenge des erhaltenen Eudesmens wurde näher untersucht:

$d_4^{20} = 0{,}9214$; $n_D^{20} = 1{,}5125$; $[\alpha]_D = +\,106{,}5°$.

M_D für $C_{15}H_{24}$ Ber. 66,14 Gef. 66,55.

Wird bei der Isomerisierung nicht völlig gereinigtes Eudesmol angewandt, so werden Kohlenwasserstoffe von geringerer Drehung, $[\alpha]_D$ = etwa + 80°, gewonnen.

Der obige Kohlenwasserstoff gab beim Sättigen seiner gekühlten Lösung (bzw. Suspension) im 5fachen Volumen Eisessig mit Chlorwasserstoff reichliche Mengen eines schwerlöslichen Dichlorhydrats, das nach dem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei 79° schmilzt. Die derben Nadeln des Eudesmen-dichlor-hydrats ändern den Schmelzpunkt bei weiterem Umkrystallisieren nicht. Aus der Eisessigmutterlauge des krystallisierten Dichlorhydrats werden beim Verdünnen mit Wasser flüssige Produkte abgeschieden.

Beim Dehydrieren des mit Schwefelsäure isomerisierten Eudesmens mit Schwefel nach dem bekannten Verfahren

Digitized by Google

wird aus dem destillierten Dehydrierungsprodukte in etwa 20-proc. Ausbeute *Eudalin* erhalten, also gleich viel wie aus Eudesmol selbst.

Behandlung des Eudesmols mit Ozon.

Auch bei der Verarbeitung größerer Mengen Eudesmols wurden immer nur Portionen von 20 g auf einmal ozonisiert, um die wasserabspaltende Wirkung des Ozons möglichst herunterzusetzen. Die von Harries[1]) zu diesem Zwecke empfohlene Abschwächung der Ozonwirkung durch Behandlung des Ozons mit Natronlauge und Schwefelsäure, erwies sich als unnötig, da auch mit gewöhnlichem Ozon (hergestellt mit 5 Berthelot-Siemensröhren) die gleichen Resultate erhalten wurden wie mit dem abgeschwächten.

20 g Eudesmol wurden in 200 ccm gegen Brom gesättigten Petroläthers gelöst und bei 0° so lange Ozon eingeleitet, bis eine entnommene Probe kein Brom mehr entfärbte. Das Ozonid fällt dabei als zähe, sehr schwach gelblich gefärbte Masse aus und entzieht sich so der weitergehenden Einwirkung von Ozon. Zur Entfernung des gelösten Ozons wurde durch die Petrolätherlösung $^1/_4$ Stunde Luft durchgesaugt und nach dem Versetzen mit 50 ccm Wasser das Lösungsmittel am Wasserbade abdestilliert. Der Rückstand wurde nach Zusatz von noch 50 ccm Wasser 3 Stunden im Ölbade auf 120° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde mit 10-proc. Natronlauge versetzt und durch Schütteln mit Äther in saure und neutrale Bestandteile zerlegt. Es werden so in der Regel etwa 5 g saurer und 15 g neutraler Ozonidspaltprodukte erhalten. Die *Säuren* sieden zwischen 120—220° (0,2 mm), größtenteils aber bei etwa 180° (0,2 mm) und wurden noch nicht näher untersucht.

Zur Orientierung sei hier das quantitative Ergebnis der zweimaligen Fraktionierung von 15 g *neutraler Ozonidspaltprodukte* angegeben. Mit steigendem Siedepunkte wird das Öl dickflüssiger und mehr gelblich gefärbt.

---

[1]) B. 45, 936 (1912).

Digitized by Google

Fraktion 1.	Siedep.	95—110° (0,2 mm)	. . .	0,7 g
„ 2.	„	110—115° (0,2 „)	. . .	1,5 „
„ 3.	„	115—130° (0,2 „)	. . .	1,0 „
„ 4.	„	130—145° (0,2 „)	. . .	6,0 „
„ 5.	„	145—165° (0,2 „)	. . .	1,0 „
„ 6.	„	165—200° (0,2 „)	. . .	2,0 „

Der Destillationsrückstand beträgt fast 3 g.

9-Methyl-3-oxy-3-isopropyl-dekalon-5 (VII).

Die Fraktion 4 der neutralen Ozonidspaltprodukte, die annähernd die Hälfte der Neutralkörper ausmacht, wurde nochmals destilliert und ein mittlerer Anteil vom Siedepunkt 139—142° (0,2 mm) analysiert. Das Produkt scheint auf Grund des um etwa 0,7 Proc. zu niedrigen Kohlenstoffwertes etwas Ketonperoxyd zu enthalten und wurde zur Entfernung desselben mit Natronlauge gekocht, wonach auch noch etwas höher siedende Anteile für $C_{14}H_{24}O_2$ gut stimmende Werte ergeben.

Die Fraktionen 3—6 der neutralen Ozonidspaltprodukte wurden mit der 5fachen Menge 10-proc. Natronlauge 2 Stunden im Ölbade am Rückflußkühler auf etwa 120° erwärmt. Es werden dabei etwa 20 Proc. der Substanz in nichtdestillierbare Schmieren verwandelt. Nach zweimaligem Fraktionieren im Hochvakuum wurden zwei Anteile analysiert (a und b):

a) *Siedep. 141—142° (0,2 mm).*

0,2050 g Subst.: 0,5629 g CO_2, 0,1950 g H_2O. — 0,1066 g Subst.: 0,2916 g CO_2, 0,1050 g H_2O.

$C_{14}H_{24}O_2$	Ber.	C 74,94	H 10,79
	Gef.	„ 74,89, 74,63	„ 10,65, 11,03.

Diese zwei Analysen waren mit Substanzen von zwei verschiedenen Versuchsreihen ausgeführt.

b) *Siedep. 152—153° (0,2 mm).* Diese Fraktion stellt nur einen geringen Teil (etwa $^1/_5$ von Fraktion a) der Gesamtmenge dar.

0,1241 g Subst.: 0,3399 g CO_2, 0,1195 g H_2O. — 0,0988 g Subst.: 0,2699 g CO_2, 0,0938 g H_2O.

$C_{14}H_{24}O_2$	Ber.	C 74,94	H 10,79
	Gef.	„ 74,74, 74,54	„ 10,77, 10,62.

Digitized by Google

Aus der Fraktion a wurde das *Semicarbazon* hergestellt, das fast vollständig krystallisiert und nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei etwa 185° unscharf unter Zersetzung schmilzt.

2,170 mg Subst.: 0,284 ccm N (15°, 719 mm).
$C_{15}H_{27}O_2N_3$ Ber. N 14,94 Gef. 14,68.

9-Methyl-3-isopropyliden-dekalon-5 (VIII)
(event. begleitet von Isomeren mit anderer Lage der Kohlenstoffdoppelbindung, z. B. VIIIa und b).

Die im vorigen Abschnitt durch Kochen der Fraktionen 3—6 der neutralen Ozonidspaltprodukte mit Natronlauge erhaltene Substanz zusammen mit Fraktion 2 von S. 75 (Siedep. 110—115°, 0,2 mm), die wegen des niedrigen Siedepunktes kein Peroxyd enthalten kann und daher nicht mit Natronlauge behandelt wurde, kochte man 1 Stunde am Rückflußkühler mit der dreifachen Menge 90-proc. Ameisensäure. Nach dem Eingießen des Reaktionsproduktes in Wasser wurde mit Äther ausgezogen und die ätherische Lösung durch Waschen mit Natronlauge von der Ameisensäure befreit. Die Hauptmenge des Wasserabspaltungsprodukts siedet zwischen 130—150° (12 mm) als ziemlich dünnflüssiges farbloses Öl von angenehmem, nicht genau definierbarem Ketongeruch.

Zwei verschiedene Fraktionen (a und b) dieses Produkts wurden näher untersucht.

a) *Siedep. 135—136° (12 mm).*

0,1056 g Subst.: 0,3145 g CO_2, 0,1001 g H_2O. — 0,1094 g Subst.: 0,3253 g CO_2, 0,1036 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O$ Ber. C 81,50 H 10,76
Gef. „ 81,22, 81,10 „ 10,61, 10,60.

b) *Siedep. 142—143° (12 mm).*

0,0834 g Subst.: 0,2501 g CO_2, 0,0840 g H_2O. — 0,0945 g Subst.: 0,2829 g CO_2, 0 0957 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O$ Ber. C 81,50 H 10,76
Gef. „ 81,80, 81,64 „ 11,27, 11,32.

$d_4^{20} = 0{,}9782$ $n_D^{20} = 1{,}5051$.
M_D für $C_{14}H_{22}O$ ⌐1 Ber. 61,99 Gef. 62,52.

Digitized by Google

Ein aus diesen beiden Fraktionen hergestelltes *Semicarbazon* schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei etwa 215° unter Zersetzung.

3,558 mg Subst.: 8,860 mg CO_2, 3,00 mg H_2O. — 2,664 mg Subst.: 0,372 ccm N (15°, 725 mm).

$C_{15}H_{25}ON_3$	Ber.	C 68,39	H 9,57	N 15,95
	Gef.	„ 67,94	„ 9,43	„ 15,79.

Ein Semicarbazon von ähnlichem Schmelzpunkt und fast gleicher Zusammensetzung, die noch besser der berechneten Formel entspricht, konnte erhalten werden bei der Behandlung der Fraktion 1 von S. 75 (Siedep. 95 bis 110°, 0,2 mm) der neutralen Ozonidspaltprodukte mit Semicarbazidacetat. Das Produkt schmolz nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Methylalkohol bei etwa 225° unter Zersetzung.

4,131 mg Subst.: 10,365 mg CO_2, 3,465 mg H_2O. — 4,685 mg Subst.: 11,760 mg CO_2, 3,979 mg H_2O. — 2,001 mg Subst.: 0,294 ccm N (20°, 719 mm). — 2,564 mg Subst.: 0,379 ccm N (20°, 719 mm).

	$C_{15}H_{25}ON_3$.		
Ber.	C 68,39	H 9,57	N 15,95
Gef.	„ 68,44, 68,50	„ 9,38, 9,50	„ 16,19, 16,29.

Diese beiden Semicarbazone vom Schmelzp. 215° und 225° geben gemischt, wie zu erwarten war, keine Schmelzpunktsdepression.

Behandlung des Ketons mit Zink und Natronlauge. 5 g des bei 135 bis 145° (12 mm) siedenden Ketons wurden in 70 ccm Alkohol gelöst, mit 40 g Zinkstaub versetzt und zur kochenden Mischung eine Lösung von 20 g Kaliumhydroxyd in 50 ccm Wasser in Portionen während 1 Stunde zugefügt. Nach 5stündigem Kochen wurde der Alkohol am Dampfbade möglichst abdestilliert, der Rückstand mit Äther ausgezogen, und vom so gewonnenen unverändert siedenden Produkt eine Mittelfraktion vom Siedep. 142° (12 mm) analysiert, die auf unangegriffenes Keton $C_{14}H_{22}O$ stimmende Werte ergab.

0,1120 g Subst.: 0,3344 g CO_2, 0,1118 g H_2O.

$C_{14}H_{22}O$	Ber.	C 81,50	H 10,76.
$C_{14}H_{24}O$	Ber.	„ 80,70	„ 11,62
	Gef.	„ 81,43	„ 11,17.

Digitized by Google

9-Methyl-3-isopropyliden-dekalol-5 (IX).
(event. begleitet von Isomeren mit anderer Lage der Kohlenstoffdoppelbindung, z. B. IXa und b).

20 g des Ketons $C_{14}H_{22}O$ in 50 ccm absoluten Alkohols gelöst, wurden zu 20 g Natrium ziemlich rasch hinzugefügt. Nach dem Aufhören der stürmischen Reaktion wurde unter Erhitzen im Ölbade auf 110° durch allmähliche Zugabe von 200 ccm absoluten Alkohols der Rest des Natriums in Lösung gebracht. Der Alkohol wurde weitgehend abdestilliert, der Rückstand mit Wasser versetzt und mit Äther ausgeschüttelt. Das erhaltene Reaktionsprodukt siedet in der Hauptsache (= 15 g) bei 140—150° (12 mm). Zur Reindarstellung des darin enthaltenen sekundären Alkohols wurde es 12 Stunden mit der $1^1/_2$fachen Menge Phtalsäureanhydrid auf 120—130° erhitzt. Die entstandene Phtalestersäure wurde mit alkoholischer Kalilauge verseift und der so erhaltene Alkohol $C_{14}H_{24}O$ durch Destillation im Vakuum gereinigt. Das vollständig erstarrende Produkt (= 12 g) siedet bei 145—146° (12 mm) und kann aus wäßrigem Alkohol umkrystallisiert werden.

0,1337 g Subst.: 0,3972 g CO_2, 0,1418 g H_2O.

$C_{14}H_{24}O$	Ber.	C 80,70	H 11,62
	Gef.	„ 81,02	„ 11,87.

Dehydrierung. 22,9 g des Alkohols $C_{14}H_{24}O$ wurden mit 10,6 g Schwefel dehydriert. Wegen der Flüchtigkeit des Dehydrierungsproduktes mit Wasserdämpfen, herrührend von der Wasserabspaltung des Alkohols, muß das Reaktionsgefäß mit einem Steigrohr versehen werden. Aus dem bei 120—140° (12 mm) siedenden Anteil des Dehydrierungsproduktes kann durch Versetzen mit etwas Pikrinsäure in alkoholischer Lösung und Verdunstenlassen in einer Porzellanschale eine kleine Menge des nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form gelblicher Nädelchen ausfallenden β-Isopropyl-naphtalins erhalten werden. Der Schmelzpunkt sowie der Mischschmelzpunkt mit dem Pikrat des synthetischen β-Isopropyl-naphtalins liegt bei 91°.

Digitized by Google

9-Methyl-3-isopropyliden-1,2,3,4,7,8,9,10-octohydronaphtalin (X) (event. begleitet von Isomeren mit anderer Lage der Kohlenstoffdoppelbindung in Stellung 3, z. B. Xa und b).

10 g des Alkohols $C_{14}H_{24}O$ wurden mit 20 g gepulverten, wasserfreien Kaliumbisulfat $^1/_2$ Stunde auf 120 bis 130° erhitzt und dann im Vakuum abdestilliert. Ein großer Teil des Produktes bleibt als nicht destillierbare Schmiere im Rückstand. Das Destillat wurde nach dem Aufnehmen in Äther und Trocknen mit Calciumchlorid im Vakuum über Natrium destilliert, wobei das ganze Öl bei 120—130° (12 mm) übergeht. Die bei 125—126° (12 mm) siedende Hauptfraktion wurde näher untersucht.

0,1034 g Subst.: 0,3358 g CO_2, 0,1070 g H_2O.

$C_{14}H_{22}$	Ber. C 88,50	H 11,50
	Gef. „ 88,57	„ 11,57.

$d_4^{18} = 0{,}9124$ $n_D^{18} = 1{,}5065$.

M_D für $C_{14}H_{22}$ 2 Ber. 61,52 Gef. 61,97.

Dehydrierung. 1,5 g des Kohlenwasserstoffs wurden mit 0,7 g Schwefel dehydriert. Aus der bei 120—140° (12 mm) siedenden Fraktion des Dehydrierungsproduktes konnte in der oben beschriebenen Weise in etwas besserer Ausbeute (etwa 10 Proc.) das Pikrat des β-Isopropyl-naphtalins erhalten werden.

Synthese des β-Isopropyl-naphtalins.

β-Oxyisopropyl-naphtalin und *β-Isopropenyl-naphtalin.*

Zu einer mit Eis gekühlten Grignardschen Lösung, hergestellt aus 24 g Methyljodid (= 3 Mol) und 4,6 g Magnesiumspänen, wurde eine ätherische Lösung von 11 g β-Naphtoesäure-äthylester zugetropft und nach dreistündigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur (Kochen führt zur Entstehung von über 200°, 12 mm, siedenden Polymerisationsprodukten) auf Eis gegossen und mit Salzsäure schwach angesäuert. Das in Äther gelöste Reaktionsprodukt wurde bei 2 mm Druck destilliert, wobei 9,5 g eines bei 120—130° siedenden, völlig erstarrenden Produkts übergehen. Ohne zu prüfen, ob hier das Oxyderivat oder

Digitized by Google

dessen Wasserabspaltungsprodukt, bzw. ein Gemisch beider vorliegt, wurde dasselbe mit der doppelten Menge Essigsäureanhydrid $^1/_2$ Stunde am Wasserbade erwärmt. Das Reaktionsprodukt wurde mit Wasser digeriert, in Äther aufgenommen und die Essigsäure durch Schütteln der ätherischen Lösung mit Natronlauge entfernt. Das erhaltene β-Isopropyliden-naphtalin (= 7,5 g) siedet bei 126 bis 127° (12 mm) als dickflüssiges, farbloses Öl.

3-Isopropyl-1,4-dihydronaphtalin. 7,4 g des β-Isopropenyl-naphtalins wurden in 30 ccm absoluten Alkohol gelöst und zu 20 g Natrium zulaufen lassen. Unter Erhitzen im Ölbad auf 110° wurde durch allmähliches Zufügen von 250 ccm Alkohol das Natrium in Lösung gebracht. Nach dem Abdestillieren der Hauptmenge des Alkohols wurde mit Wasser versetzt und mit Äther ausgezogen. Das Reaktionsprodukt wurde über Natrium destilliert, wobei es vollständig von 122—127° (12 mm) siedet. Eine bei 125° siedende Mittelfraktion wurde analysiert.

0,1445 g Subst.: 0,4787 g CO_2, 0,1233 g H_2O.

$C_{13}H_{16}$	Ber.	C 90,63	H 9,37
	Gef.	„ 90,36	„ 9,55.

β-Isopropyl-naphtalin. 3,1 g des Dihydroproduktes wurden mit 0,6 g Schwefel bis zur Beendigung der Schwefelwasserstoffentwicklung von 180—250° erhitzt. Das auch im rohen Zustand fast farblose Dehydrierungsprodukt destilliert ohne nennenswerten Rückstand zwischen 123—130° (12 mm) und wurde nach nochmaligem Destillieren über Natrium analysiert. Es sott jetzt fast alles bei 125° (12 mm).

0,0965 g Subst.: 0,3249 g CO_2, 0,0701 g H_2O.

$C_{13}H_{14}$	Ber.	C 91,72	H 8,28
	Gef.	„ 91,82	„ 8,13.

Das quantitativ entstehende Pikrat wird nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol in Form gelber Nädelchen vom Schmelzp. 91° erhalten.

Gewinnung des Dihydro-eudesmens (XIV bzw. XIVa bis c) aus Tetrahydroeudesmol.

Die Gewinnung dieses Kohlenwasserstoffs sei hier etwas genauer beschrieben, trotzdem er schon von Semmler und

Digitized by Google

Tobias[1]) in analoger Weise hergestellt, aber nicht näher untersucht war. Die Art der Gewinnung wird wohl zum Teil die Lage der Kohlenstoffdoppelbindung bedingen.

Die Hydrierung des Eudesmols wurde in konz. Essigesterlösung bei Anwendung von Platinschwarz als Katalysator und unter schwachem Erwärmen durchgeführt. Um eine größere Menge Eudesmol mit geringen Platinmengen glatt hydrieren zu können, erwies sich die Aktivierungsmethode des Katalysators durch Schütteln mit Luft nach Willstätter und Waldschmidt-Leitz[2]) als sehr förderlich.

Das krystallisierte Dihydro-eudesmol wurde mit der doppelten Menge 85-proc. Ameisensäure $^1/_2$ Stunde im Ölbade am Rückflußkühler gekocht und das in Äther gelöste Reaktionsprodukt mit Wasser und Natronlauge geschüttelt. Das Dihydro-eudesmen sott ziemlich einheitlich bei etwa 127° (12 mm) als farbloses Öl.

Ozonisation des Dihydro-eudesmens und Gewinnung von 5,9-Dimethyl-dekalon-3 (XV).

46 g dieses Kohlenwasserstoffs wurden in 400 ccm Eisessig so lange mit Ozon behandelt, bis eine herausgenommene Probe der Lösung gegen Brom gesättigt war. Das Ozonid ist in Eisessig leicht löslich und wurde durch Erwärmen der Lösung am kochenden Wasserbade zersetzt. Nach dem Absaugen des Eisessigs im Vakuum unter gelindem Erwärmen wurde der zähe gelbe Rückstand mit der doppelten Menge Wasser 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht und nach dem Versetzen mit Äther durch Schütteln mit Natronlauge in saure und neutrale Anteile getrennt. Die aus der alkalischen Lösung durch Ansäuern mit Salzsäure abgeschiedenen sauren Anteile wurden noch nicht näher untersucht, da für die Konstitutionsfrage des Eudesmols, deren Zusammensetzung nach dem Ergebnis der Aufklärung des neutralen Spaltproduktes $C_{12}H_{20}O$ nicht von Belang sein kann.

[1]) B. 46, 2026 (1913). [2]) B. 54, 113 (1921).

Digitized by Google

Beim Destillieren der *neutralen* Ozonidspaltprodukte wurde 30 g eines von 110—180° (12 mm) siedenden Öls erhalten, wovon etwa $^2/_3$ den Siedep. von 135—145° besitzen. Von der letzteren Fraktion wurde ein mittlerer Anteil mit dem Siedep. etwa 140° (12 mm) analysiert.

Der gefundene etwa 1 Proc. zu niedrige Kohlenstoffgehalt wird durch das Vorhandensein von etwas Ketonperoxyd bedingt. Zur Zersetzung desselben wurde das ganze Produkt 2 Stunden mit 10-proc. Natronlauge am Rückflußkühler gekocht. Das regenerierte neutrale Öl liefert beim Fraktionieren folgende Anteile:

1. 135—150° (12 mm) 9 g
2. 150—170° (12 mm) 7 g
3. 170—180° (12 mm) 3 g

Destillationsrückstand 7 g.

Die erste Fraktion wurde nochmals destilliert und ein mittlerer Anteil vom Siedep. etwa 140° (12 mm) analysiert:

0,1477 g Subst.: 0,4378 g CO_2, 0,1509 g H_2O.

$C_{12}H_{20}O$	Ber.	C 79,97	H 11,16
	Gef.	„ 79,80	„ 11,27.

Es liegt hier also analysenreines Dimethyl-dekalon XV vor, was auch aus der Bildung des entsprechenden *Semicarbazons* folgt. Alle oben bis 150° siedenden Fraktionen geben ein krystallisiertes Semicarbazon, das nach zweimaligem Umkrystallisieren bei 218° schmilzt.

0,0927 g Subst.: 0,2242 g CO_2, 0,0836 g H_2O.

$C_{13}H_{23}ON_3$	Ber.	C 65,77	H 9,79
	Gef.	„ 65,98	„ 10,09.

Daneben liefert besonders das höhersiedende Öl (145° bis 150°, 12 mm) schon beträchtliche Mengen eines amorphen öligen Semicarbazonanteils, der in der ersten Methylalkoholmutterlauge bleibt oder besser durch Abpressen des rohen Semicarbazons auf Ton entfernt wird.

Digitized by Google

Über Chinovasäure. I;

von *Heinrich Wieland* und *Michael Erlenbach.*

[Aus dem chemischen Laboratorium der Akademie der Wissenschaften zu München.]

(Eingelaufen am 4. Januar 1927.)

Die Entdecker des Chinins, Pelletier und Caventou, haben vor mehr als 100 Jahren (1821) in der Chinarinde einen sauren Bitterstoff aufgefunden[1]), den sie als „acide quinovique" bezeichneten und der später unter dem Namen „*Chinovabitter*" von mehreren Autoren[2]) untersucht worden ist. Diese zahlreichen Arbeiten geben Auskunft über die Verbreitung des Stoffs in den verschiedenen China- und Cinchonaarten, beschreiben mit geringen Variationen seine Isolierung, bringen jedoch über seine Zusammensetzung und chemische Natur keinerlei Aufschluß. Erst Hlasiwetz konnte im Jahr 1859 zeigen, daß das *Chinovin* — so nannte man jetzt den Bitterstoff — durch alkoholische Salzsäure zerlegt werden kann in einen Zucker $C_6H_{12}O_5$, den Chinovinzucker, die spätere *Chinovose* und in eine Säure von der angeblichen Zusammensetzung $C_{24}H_{38}O_4$, die *Chinovasäure.* Damit war das Chinovin als Glucosidsäure erkannt.

Nach Hlasiwetz haben sich namentlich Liebermann und Giesel[3]) und der Holländer Oudemans[4]) mit dem Studium der Chinovasäure beschäftigt, während für die Chinovose von Emil Fischer und C. Liebermann[5]) die

[1]) J. Pharm. (2) **7**, 112 (1821).

[2]) Winckler, Rep. Pharm. **49**, 116 (1834); **51**, 193 (1835); **81**, 42, 51, 332 (1842); **91**, 314 (1845); (3) **4**, 206; L. A. Buchner, Rep. Pharm. **53**, 1 (1835); Petersen, A. **17**, 164 (1835); Schnedermann, A. **45**, 277 (1845); Hlasiwetz, A. **79**, 145 (1851); **111**, 182 (1859); Schwarz, J. pr. **56**, 76 (1852); De Vrij, J. Pharm. (3) **37**, 255; Rochleder, J. pr. **102**, 16 (1867); Nowack, J. Pharm. 1873 (Literatur nach Husemann-Hilger II, S. 1405 [1884]).

[3]) B. **16**, 926 (1883); **17**, 868 (1884).

[4]) Rec. **2**, 163 (1883).

[5]) B. **26**, 2415 (1893).

Digitized by Google

Konstitution einer mit Rhamnose stereoisomeren Methylpentose festgelegt wurde.

Die erste Schwierigkeit, die bei der Untersuchung eines so hochmolekularen Naturstoffs, wie ihn die Chinovasäure darstellt, zu überwinden ist, besteht in der genauen Ermittlung seiner Zusammensetzung. Liebermann und Giesel kommen durch die Analyse der Säure selbst und einiger ihrer Umwandlungsprodukte, von denen noch die Rede sein wird, zur Formel $C_{32}H_{48}O_6$ (oder $C_{33}H_{48}O_6$), während Oudemans zu dem Ausdruck $C_{33}H_{52}O_6$ neigt.

Schon die vor mehreren Jahren durch F. Kremp[1]) gemachten Beobachtungen, die zum Teil in dieser Mitteilung verwertet sind, entschieden über die Unzulänglichkeit der angenommenen Formeln und führten für die Chinovasäure zu einer Zusammensetzung $C_{28}H_{44}O_5$ oder $C_{29}H_{46}O_5$, die jedoch infolge einiger Unstimmigkeiten nicht voll gesichert werden konnte. Als sehr erschwerend für die Klarstellung der stöchiometrischen Verhältnisse macht sich die schwere Verbrennlichkeit dieser Art von Naturstoffen geltend, die wohl auch die Irreleitung unserer Vorgänger veranlaßt hat. Wir glauben jetzt die Formel der Chinovasäure endgültig zu $C_{30}H_{46}O_5$ festgelegt zu haben, wie im folgenden dargetan werden soll.

Wertvoller als zahlreiche, mit sorgfältig gereinigtem Material ausgeführte Analysen der Säure selbst, gestaltete sich die Untersuchung verschiedener Derivate, die gleichzeitig auch einigen Aufschluß über die hervortretenden Gruppen des Moleküls, vor allem über die Funktion der 5 Sauerstoffatome brachte.

Ester und Acylderivate der Chinovasäure.

Chinovasäure titriert sich mit alkoholischem Alkali als zweibasische Säure; sie enthält, wie wir sehen werden, keine phenolische Hydroxylgruppe, sondern zwei Carboxyle. Die Veresterung gelingt auf dem üblichen Wege mit alkoholischer Salzsäure nicht, dagegen mit Diazomethan. Der

[1]) Dissertation, Freiburg 1924.

Digitized by Google

so gewonnene Dimethylester ist ungemein schwer verseifbar; nach stundenlangem Kochen mit 35 proc. alkoholischem Kali bleibt er vollkommen unverändert. Erst durch Einwirkung von Alkali im Einschlußrohr bei 150° gelingt die Spaltung, die vollkommen reine Chinovasäure zurückgibt. Diese Tatsachen deuten an, daß die beiden CO_2H-Gruppen an tertiärem Kohlenstoff stehen.

Durch *Benzoylchlorid* wird in den Dimethylester eine Benzoylgruppe eingeführt, ein Beweis dafür, daß das fünfte Sauerstoffatom in Gestalt einer OH-Gruppe im Molekül vorhanden ist.

Läßt man auf die Chinovasäure selbst Essigsäureanhydrid einwirken, so wird sie auffallenderweise *dreifach* acetyliert. Aber zwei der aufgenommenen Acetyle werden schon beim Kochen des Triacetats mit Methylalkohol wieder entfernt, während das dritte erst durch Alkalien herausgenommen werden kann. Es sind also außer dem alkoholischen Hydroxyl auch die beiden Carboxylgruppen unter Bildung eines zweifachen gemischten Säureanhydrids acetyliert worden. Unter den Bedingungen, unter denen wir arbeiteten, ist ein solcher Reaktionsverlauf selten.[1]) Auch Benzoylchlorid in Pyridin führt bereits in der Kälte drei Benzoylgruppen in das Molekül der Chinovasäure ein, die sich in ihrem Verhalten in gleicher Weise abstufen, wie die drei Acetylgruppen.

Brenz-chinovasäure.

Liebermann und Giesel haben gefunden, daß Chinovasäure beim Erhitzen über ihren Schmelzpunkt (auf 300°) 1 Molekül CO_2 abspaltet. Die entstehende Brenzsäure, deren Zusammensetzung gleichfalls nicht richtig erkannt wurde, hat die nach unserer Ableitung zu erwartende Formel $C_{29}H_{46}O_3$. Sie ist ohne Zersetzung im Vakuum destillierbar und verhält sich der Stammsubstanz sehr ähnlich. So werden zwei Acetylgruppen aufgenommen, deren eine schon durch Kochen mit Methylalkohol wieder abgelöst wird.

[1]) Ein Beispiel findet man bei Henle, A. 348, 18 (1906).

Digitized by Google

Außerdem wurde der schön krystallisierte, schwer verseifbare Ester dargestellt. Bei der Brenzreaktion geht also nur eine Carboxylgruppe verloren, das zweite Carboxyl und die alkoholische Hydroxylgruppe bleiben unverändert.

Die Einwirkung von konz. Schwefelsäure auf Chinovasäure.

Aufschlußreicher hat sich diese, auch schon von Liebermann und Giesel untersuchte Reaktion gestaltet. Die beiden Autoren haben beobachtet, daß bereits in der Kälte in ziemlich energischer Umsetzung durch konz. Schwefelsäure aus der Chinovasäure *Kohlenoxyd* entbunden wird. Sie haben auch 2 Reaktionsprodukte in krystallisierter Form gefaßt, anscheinend aber nicht in reinem Zustand. Einen stöchiometrischen Zusammenhang mit dem Ausgangsmaterial vermochten sie nicht aufzufinden. Es sind mehrere Vorgänge, die hier nebeneinander herlaufen. Darauf deutet schon die von uns bestätigte Feststellung der genannten Chemiker, daß die Menge des entwickelten Kohlenoxyds nicht dem gesamten Einsatz entspricht. Nur etwa die Hälfte des Materials trifft der CO-Verlust. So ist die von Liebermann und Giesel isolierte *Novasäure* das Produkt einer einfachen Wasserabspaltung. Die Novasäure hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{44}O_4$. Als einbasische Säure kann sie nicht aus der Anhydridbildung zwischen den beiden Carboxylgruppen hervorgegangen sein. Dann liegt es nahe, sie als Lacton anzusprechen. Die Aufsprengung erfolgt auch hier recht schwierig. Wir hatten damit gerechnet, daß sie zur Chinovasäure zurückführen würde. Aber dies war nicht der Fall. Vielmehr entstand eine mit der Novasäure isomere Dicarbonsäure $C_{30}H_{44}O_4$; wir bezeichnen sie, ihrer Zusammensetzung gemäß, als *Anhydro-chinovasäure* und nehmen an, daß bei der Aufspaltung des Lactonringes eine Doppelbindung in das Molekül gelegt worden ist. Die katalytische Hydrierung der Anhydrosäure ist uns indessen nicht geglückt. Dagegen ließ sie sich durch thermische Zersetzung unter CO_2-Verlust in ihre Brenzsäure $C_{29}H_{44}O_2$ überführen.

Digitized by Google

Die für die weitere Untersuchung wertvolle Novasäure erhielten wir in glatter Reaktion bei dem Versuch, die Chinovasäure in Eisessiglösung mit Zink und Salzsäure nach Clemmensen zu reduzieren. Dabei entsteht zuerst Acetyl-chinovasäure, die unter der Wirkung des Zinkchlorids Essigsäure abspaltet und in Novasäure übergeht.

Das zweite Produkt der Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure auf Chinovasäure ist ein neutraler Körper, der wegen einer charakteristischen Farbreaktion mit Brom von Liebermann und Giesel als *Chinochromin* bezeichnet wurde. Das Chinochromin haben wir als das Produkt der CO-Abspaltung erkannt; außer CO hat aber das Molekül noch $2H_2O$ verloren; die Zusammensetzung ist $C_{29}H_{42}O_2$, gemäß der Gleichung:

$$C_{30}H_{46}O_5 \longrightarrow C_{29}H_{42}O_2 + CO + 2H_2O.$$

Es kann kaum einem Zweifel unterliegen, daß wir es hier mit der typischen Umwandlung einer α-Oxy-carbonsäure zu tun haben, aus der das Carboxyl als Ameisensäure, d. h. $CO + H_2O$ abgegeben wird, während die Carbinolgruppe sich in Carbonyl umwandelt. Wir hatten geglaubt, daß die nachfolgende Wasserabspaltung wieder zu einem Lacton führe, wie dies beispielsweise beim Übergang von Lävulinsäure in Angelikalacton der Fall ist. Aber Chinochromin ließ sich in keiner Weise zu einer Säure aufsprengen, sondern überstand die schärfsten Einwirkungen von Alkalien ohne Veränderung. Durch dieses Verhalten werden wir zu dem Schluß geführt, daß die Abspaltung des zweiten Moleküls Wasser, an der die zweite Carboxylgruppe beteiligt sein muß, gegen ein C-Atom hin erfolgt, etwa so, wie sich aus o-Benzoylbenzoesäure mit konz. Schwefelsäure Anthrachinon bildet. Da die Carbinolgruppe aus den oben angeführten Gründen wahrscheinlich tertiär ist, so wird sie in eine Ketogruppe übergegangen sein und aus der zweiten Carboxylgruppe sollte sich, wenn unsere Vermutung zutrifft, eine zweite Ketogruppe gebildet haben. Damit kommen wir zu der vorläufig nur durch den Bildungsvorgang erlaubten Annahme, Chinochromin sei ein Diketon. Ein Carbonyl-

Digitized by Google

derivat aus ihm zu erhalten, ist uns aber nicht gelungen. Wir sehen in der erwähnten Farbreaktion jedoch ein zweites Anzeichen dafür, daß es so sein könnte.

F. Kremp hat außer den beiden behandelten Substanzen in geringer Menge noch eine dritte aus dem Reaktionsgemisch isoliert, deren Abtrennung vom Chinochromin nicht ohne Schwierigkeiten gelang. Diese ebenfalls neutrale Verbindung hat die Zusammensetzung $C_{30}H_{42}O_4$ und ist aus der Chinovasäure hervorgegangen unter Verlust von 1 Mol Wasser und 2 Atomen Wasserstoff. Hier hat also die konz. Schwefelsäure nicht nur wasserentziehend, sondern gleichzeitig auch dehydrierend gewirkt, was durch das Auftreten kleiner Mengen SO_2 während der Reaktion belegt wird. Durch Alkalien läßt sich der dritte Stoff leicht aufspalten zu einer Dicarbonsäure $C_{30}H_{44}O_5$, der *Dehydrochinovasäure*, als deren Anhydrid er zu gelten hat. Von welcher Stelle die beiden Wasserstoffatome abgespalten sind, läßt sich nicht sagen.

Die Umsetzungen, die wir mit der Chinovasäure vorgenommen haben, stehen lückenlos mit der Formel $C_{30}H_{46}O_5$ im Einklang. Dem Glucosid Chinovin kommt demnach die Zusammensetzung $C_{36}H_{56}O_9$ zu. Es steht den Saponinen auch in den Eigenschaften sehr nahe, so daß kein Grund vorliegt, es nicht in diese Körperklasse einzureihen. Die Chinovasäure unterscheidet sich in ihrer Zusammensetzung nur wenig von dem Sapogenin der Quillajasäure $C_{29}H_{46}O_5$, das kürzlich von Windaus, Hampe und Rabe[1]) untersucht worden ist. Nur ist die Funktion des Sauerstoffs hier eine andere, da neben einem Carboxyl 2OH und eine Carbonylgruppe im Quillaja-sapogenin enthalten sind. In der Chinovasäure dagegen haben wir es mit einer Oxy-dicarbonsäure zu tun.

Über die Beziehungen der sauerstoffhaltigen Gruppen können wir mit einiger Wahrscheinlichkeit aussagen:

---

[1]) H. **160**, 301 (1926).

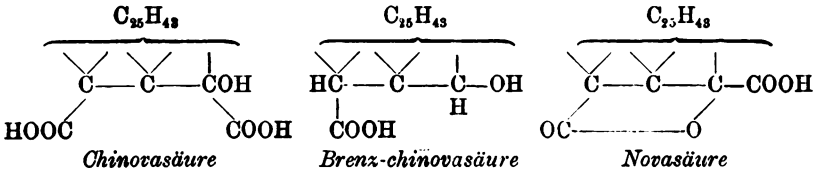
Digitized by Google

1. daß das alkoholische Hydroxyl sich an einem zu einer Carboxylgruppe α-ständigen C-Atom befindet,

2. daß seine Beziehungen zum zweiten Carboxyl die der γ-Stellung sind (Lactonbildung),

3. daß die beiden Carboxyle zueinander in 1,5-Stellung stehen (Anhydridbildung).

Dadurch zeichnet sich das Gerüst einer α-Oxyglutarsäure an der Peripherie des Chinovasäure-Moleküls ab:



Chinovasäure *Brenz-chinovasäure* *Novasäure*

Mit Versuchen, ins Innere des Moleküls einzudringen, haben wir eben erst begonnen. Die Oxydation setzt bei der nunmehr leicht zugänglichen Novasäure glatt ein und führt, mit Chromtrioxyd in Eisessig ausgeführt, zu einem besonders schön krystallisierten gelben Produkt $C_{30}H_{40}O_6$, in dem also 4 Wasserstoff- durch 2 Sauerstoff-Atome ersetzt sind.

Der Chinovasäure liegt ein Kohlenwasserstoff $C_{30}H_{50}$ zugrunde, der sich von dem gesättigten Grenzkohlenwasserstoff $C_{30}H_{62}$ um 12 H-Atome unterscheidet. Da sich keine Doppelbindungen in der Chinovasäure nachweisen lassen, sollte sie sechs hydroaromatische Ringe enthalten. Obwohl durch konz. Salpetersäure in der Hitze drei Nitrogruppen eingeführt werden (Dissertation Kremp), glauben wir doch nicht an das Vorhandensein eines Benzolkerns, der nur zwei hydroaromatische Ringe neben sich haben könnte.

Der Direktion der Braunschweiger Chininfabrik sind wir für die Überlassung des Ausgangsmaterials zu großem Dank verpflichtet.

Beschreibung der Versuche.

Ester und Acylderivate der Chinovasäure.

Chinovasäure-dimethylester, $C_{32}H_{50}O_5$.

Die Darstellung erfolgte nach den Angaben von Kremp, indem man die feingepulverte Säure mit einem Überschuß

Digitized by Google

ätherischer Diazomethanlösung 24 Stunden lang unter öfterem Umschütteln stehen ließ. Die in Äther unlösliche Säure war jetzt in Lösung gegangen, man schüttelte die Lösung mit verdünnter Lauge aus und krystallisierte den Rückstand aus Petroläther (Siedep. 75—95°) um. Farblose Nadeln vom Schmelzp. 173—174° (Kremp 178°). Die Analysen von Kremp stimmen mit dem berechneten Wert überein. Er findet: C 74,75, 74,86, 74,69, 74,95, H 10,08, 10,07, 10,10, 10,03. Unsere Werte liegen etwas niedriger.

0,1466, 0,1479, 0,1677 g Subst.: 0,4008, 0,4050, 0,4589 g CO_2, 0,1262, 0,1290, 0,1487 g H_2O. OCH_3-Bestimmung (Kremp): 0,3155 g Subst.: 0,3019 g AgJ.

$C_{32}H_{50}O_5$ (514)

Ber. C 74,70 H 9,72 OCH_3 12,06

Gef. „ 74,56, 74,68, 74,63 „ 9,63, 9,76, 9,92 „ 12,61.

Der Ester ist in allen organischen Lösungsmitteln außer Petroläther sehr leicht löslich; im Vakuum ist er ohne Zersetzung destillierbar.

Zur *Verseifung* wurde 1 g Ester mit 15 ccm 30-proc. methylalkoholischem Kali 4 Stunden lang im Einschlußrohr auf 150° erhitzt. Man verdünnte mit Wasser, säuerte an, nahm die flockig ausgeschiedene Säure in Äther auf, schüttelte die Ätherlösung mehrere Male mit Wasser, trocknete mit $CaCl_2$ und gewann beim Einengen die Chinovasäure in schöner Krystallisation. Sie wurde noch weiter gereinigt, indem man in alkoholischer Suspension mit einigen Tropfen konz. Ammoniaks löste und mit wenig Eisessig ansäuerte. Die Säure kommt so bisweilen in glasklaren glänzenden Tafeln heraus vom Schmelzp. 298° (u. schwacher Zers.). Man kann auch das Ammoniumsalz auf dem angegebenen Wege zu schöner Krystallisation und im Vakuum zu völliger Dissoziation bringen.

0,1312, 0,1400 g Subst.: 0,3578, 0,3806 g CO_2, 0,1120, 0,1190 g H_2O.

$C_{30}H_{46}O_5$ (486) Ber. C 74,07 H 9,46

Gef. „ 74,25, 74,15 „ 9,55, 9,51.

Die Verbrennungen der ganzen Reihe mußten im Sauerstoffstrom langsam und bei heller Glut ausgeführt werden, weil die Werte sonst um mindestens 1 Proc. zu niedrig werden. Liebermann und Giesel finden im Durchschnitt für C 72,50, Oudemans 72,70. Das Defizit

Digitized by Google

rührt von der Bildung von CO her. So stellte Kremp fest, daß unter den Bedingungen der Dumasschen N-Bestimmung regelmäßig 2 bis 4 Proc. unabsorbiertes Gas auftraten: Kohlenoxyd.

Titration. 0,2628, 0,2030 g Säure verbrauchten 8,42, 6,44 ccm 0,1258 n-methylalkoholisches KOH.

Äquivalent. Ber. $\frac{486}{2} = 243$. Gef. 248, 250,5.

Die Chinovasäure ist allenthalben sehr schwer löslich, außer in Pyridin. Die Lösungen ihrer Alkalisalze, die beim Schütteln schäumen, besitzen stark bitteren Geschmack, durch Ansäuern wird die Säure in gallertiger Form ausgefällt und kann aus diesem amorphen Zustand in viel Äther gelöst werden. Die Lösung in Essigsäureanhydrid gibt mit einigen Tropfen konz. Schwefelsäure eine nicht besonders empfindliche rote Farbreaktion, die von anderer Art ist als die der Sterine und Gallensäuren.

Acetylierung der Chinovasäure.

Triacetylverbindung. Nach den Angaben von Kremp wurden 5 g Chinovasäure mit 25 ccm Essigsäureanhydrid unter Rückfluß gekocht. Nach 10 Minuten ist die Substanz gelöst und beim Erkalten krystallisiert etwa die Hälfte der angewandten Substanzmenge in Form kleiner Rhomben aus. Der Rest kann durch Einengen der Lösung im Vakuum gewonnen werden. Das Produkt wird aus Aceton umkrystallisiert. Schmelzp. 180°.

0,1490, 0,1538, 0,1862 g Subst.: 0,3867, 0,3974, 0,4823 g CO_2, 0,1138, 0,1173, 0,1425 g H_2O.

$C_{36}H_{52}O_8$ (612) Ber. C 70,58 H 8,49
Gef. „ 70,78, 70,47, 70,65 „ 8,55, 8,54, 8,56.

Kremp findet: C 70,60 H 8,92.

Acetylbestimmung nach Freudenberg und Harder.[1])

0,4698, 0,3781, 0,4518 g Subst. verbrauchten 7,88, 6,55, 8,07 ccm 0,2756 n-NaOH.

$3CH_3.CO$ Ber. 21,07 Gef. 19,88, 20,53, 21,16.

Die bei der Verseifung der Triacetylverbindung zurückgewonnene *Chinovasäure* wurde über das Ammoniumsalz umkrystallisiert und zur

[1]) A. **433**, 230 (1923).

Digitized by Google

Analyse gebracht. Die drei letzten Verbrennungen sind in H_2O-gesättigtem Sauerstoff ausgeführt („nasse Verbrennung").

0,1402, 0,1269, 0,1282, 0,1439 g Subst.: 0,3796, 0,3445, 0,3464, 0,3892 g CO_2, 0,1213 g H_2O.

$C_{30}H_{46}O_4$ (486) Ber. C 74,07 H 9,46
Gef. „ 73,85, 74,04, 73,71, 73,78 „ 9,68.

Monoacetylverbindung. Wenn man die Triacetylverbindung einige Zeit in Methylalkohol am Rückflußkühler kocht, werden die beiden am Carboxyl haftenden Acetylgruppen abgespalten, das schwer lösliche Monoacetat krystallisiert fast vollständig in prismatischen Nadeln aus. Es läßt sich aus Eisessig umkrystallisieren, zweckmäßiger extrahiert man aus der Hülse mit Methylalkohol, Schmelzp. 284° u. Zers.

0,1380, 0,1735, 0,1192 g Subst.: 0,3697, 0,4618, 0,3189 g CO_2, 0,1135, 0,1396, 0,0989 g H_2O. — *Acetylbestimmung.* 0,3270, 0,3362, 0,3625 g Subst. verbrauchten 2,27, 219, 2,49 ccm 0,2756 n-NaOH.

$C_{32}H_{48}O_6$ (528)

Ber. C 72,74 H 9,09 CH_3CO 8,19
Gef. „ 73,06, 72,59, 72,93 „ 9,20, 9,00, 9,27 „ 8,23, 7,73, 8,14.

Titration. 0,1740, 0,1832 g Subst. verbrauchten 8,70, 9,05 ccm 0,0765 n-methylakoholisches KOH.

Äquivalent für $\frac{528}{2}$ · Ber. 264 Gef. 261, 264,5.

Benzoylierung der Chinovasäure.

Tribenzoylverbindung (Kremp). Zur Lösung von 5 g Chinovasäure in 25 ccm wasserfreiem Pyridin fügt man unter Kühlung und Schütteln ziemlich rasch 12 ccm Benzoylchlorid. Die Reaktion tritt sofort ein, das Gemisch erstarrt zu einem Krystallbrei, den man nach einigem Stehen scharf absaugt und zur Entfernung des Pyridins, in Äther suspendiert, mit verdünnter Salzsäure durchschüttelt. Aus viel Essigester (Extraktion aus der Hülse) wird das Tribenzoat in feinen Nadeln vom Schmelzp. 234° erhalten. Die Substanz ist ebenso wie die Triacetylverbindung in Alkali unlöslich.

0,1367, 0,1709 g Subst.: 0,3816, 0,4763 g CO_2, 0,0917, 0,1147 g H_2O.

$C_{51}H_{58}O_8$ (798) Ber. C 76,49 H 7,29
Gef. „ 76,13, 76,01 „ 7,50, 7,51.

Erlenbach findet C 76,18, 76,24. H 7,49, 7,29.

Digitized by Google

Auch hier wird beim Kochen mit Methylalkohol das anhydridartige gebundene Benzoyl als Benzoesäureester abgespalten und die Titration mit eingestelltem methylalkoholischem Kali gab 2,2—2,5 Äquivalente Säure anstatt 2,0.

Monobenzoylverbindung. Sie wurde dargestellt durch längeres Kochen des Tribenzoats mit nicht getrocknetem Pyridin. Man fällt dann mit Äther und krystallisiert ebenso wie bei der Chinovasäure über das Ammoniumsalz um. Monobenzoyl-chinovasäure schmilzt bei 284°.

0,1204, 0,1270 g Subst.: 0,3302, 0,3481 g CO_2, 0,0848, 0,0990 g H_2O.

$C_{37}H_{50}O_6$ (590)	Ber.	C 75,03	H 8,47
	Gef.	„ 74,82, 74,78	„ 8,25, 8,72.

Brenzchinovasäure und ihre Derivate.

Die Darstellung geschah im wesentlichen nach den Angaben von Liebermann und Giesel. Man erhitzte die Säure im Metallbad unter Unterdruck zum Schmelzen (auf 300°), hielt dann bis zum Aufhören der Gasentwicklung bei 260—270° und brachte schließlich bei 300° die Reaktion zum Abschluß. Die Brenzsäure kann im Hochvakuum destilliert werden, jedoch haben wir darin für die präparative Gewinnung keinen Nutzen gefunden. Man löst vielmehr das rötlichgelbe Harz mit Äther aus dem Kolben heraus und schüttelt die Ätherlösung kräftig mit 25-proc. Kalilauge. Dabei wird das Kaliumsalz in sehr feinen flimmernden Nädelchen abgeschieden, die man scharf absaugt und mit Äther wäscht. Da die Brenzchinovasäure in nicht ganz reinem Zustand schwierig krystallisiert, wird das getrocknete rohe Kaliumsalz, fein gepulvert, in der Hülse mit trocknem Äther extrahiert, bis keine harzige Beimengung mehr herausgelöst wird. Dann zersetzt man das reine Salz unter Äther mit verdünnter Schwefelsäure, trocknet die Ätherlösung und gewinnt nach dem Einengen der Lösung die Brenzsäure in feinen, seidenglänzenden Nadeln. Die Mutterlaugen werden in der gleichen Weise aufgearbeitet. Es lassen sich so aus 20 g Chinovasäure 12 g reine Brenzsäure gewinnen. Deren Schmelzpunkt liegt bei 196°.

Digitized by Google

Ihre Löslichkeit ist ungleich größer als die der Dicarbonsäure.

Von den nachstehenden Analysen ist die dritte wieder im feuchten O_2-Strom ausgeführt.

0,1440, 0,1269, 0,1196 g Subst.: 0,4140, 0,3648, 0,3438 g CO_2, 0,1353, 0,1204 g H_2O.

$C_{29}H_{46}O_3$ (442)	Ber.	C 78,73	H 10,40
	Gef.	„ 78,44, 78,43, 78,43	„ 10,52, 10,62.

Kremp fand für die durch Hochvakuumdestillation gereinigte, nicht krystallisierte Säure:

C 78,83, 78,59, 78,44 H 10,36, 10,76, 10,62,

für das Äquivalent 425 statt 442 (0,1114 g Subst.: 2,65 ccm 0,099 n-KOH).

Bei der Einwirkung von konz. Schwefelsäure wird aus der Brenzsäure kein Kohlenoxyd entbunden.

Brenzchinovasäure-methylester.

Die Säure reagiert in ätherischer Lösung mit Diazomethan sofort unter lebhafter Stickstoffentwicklung. Nachdem die Reaktion beendet ist, wird die Lösung mit verdünnter Lauge ausgeschüttelt, der krystallinische Rückstand vom Äther wird aus wenig Methylalkohol umkrystallisiert. Prächtige Nadeln vom Schmelzp. 116°. Leicht löslich in den meisten Lösungsmitteln.

0,1365, 0,1227 g Subst.: 0,3950, 0,3554 g CO_2, 0,1288, 0,1173 g H_2O.

$C_{30}H_{48}O_3$ (456)	Ber.	C 78,95	H 10,52
	Gef.	„ 78,95, 79,02	„ 10,56, 10,70.

Die Verseifung des Esters führt erst nach 24stündigem Kochen mit 3 n-methylalkoholischem Kali zum Ziel. Es ist immerhin bemerkenswert, daß unter diesen Bedingungen der Dimethylester der Chinovasäure kaum angegriffen wird, daß also eine deutliche gegenseitige Beeinflussung der beiden COOH-Gruppen vorliegt.

Acetylierung der Brenz-chinovasäure.

Diacetylverbindung. 5 g Brenzsäure werden in 10 ccm Essigsäureanhydrid 3 Stunden lang am Rückflußkühler gekocht. Nach dem Erkalten erstarrt das Ganze zu einem Krystallbrei, den man absaugt. Ausbeute 4 g. Die Ver-

Digitized by Google

bindung löst sich leicht in Eisessig, schwer in Aceton; sie wird am besten aus Petroläther (Siedep. 75—95°) umkrystallisiert. Spitze Nadeln vom Schmelzp. 157°. Die Verbindung ist neutral.

0,1215, 0,1259, 0,1189 g Subst.: 0,3358, 0,3492, 0,3285 g CO_2, 0,1063, 0,1094, 0,1029 g H_2O. — *Acetylbestimmung.* 0,3156, 0,4007 g Subst. verbrauchten 4,05, 5,47 ccm 0,2756 n-NaOH.

$C_{33}H_{50}O_5$ (526)

Ber.	C 75,29	H 9,50	CH_3CO 16,35
Gef.	„ 75,40, 75,66, 75,38	„ 9,79, 9,72, 9,68	„ 15,26, 16,09.

Mono-acetylverbindung. Das Diacetat wurde 3 Stunden in Methylalkohol gekocht. Nach dem Abdestillieren erhält man einen farblosen Rückstand, der aus Aceton in Prismen krystallisiert. Schmelzp. 240°.

0,1222 g, 4,125 mg Subst.: 0,3430 g, 11,58 mg CO_2, 0,1109 g, 3,67 mg H_2O.

$C_{31}H_{48}O_4$ (484)	Ber. C 76,86	H 9,92	
	Gef. „ 76,58, 76,58	„ 10,15, 9,96.	

Die Einwirkungsprodukte von konz. Schwefelsäure auf Chinovasäure.

In Anlehnung an die von Liebermann und Giesel angewandte Methode trägt man in 70 ccm konz. Schwefelsäure, die in einem Rundkolben in Eis gekühlt wird, 10 g Chinovasäure ein. Nach beendigter Gasentwicklung wird die rotbraune Lösung auf Eis gegossen, wobei sich ihr Inhalt als krümelige, hellgelbe Masse ausscheidet. In einem Versuch haben wir den Niederschlag abgesaugt, gut gewaschen und scharf getrocknet, um festzustellen, daß kein Materialverlust durch Abspaltung eines wasserlöslichen Bruchstückes eingetreten ist. Es wurden 9,8 g gewogen.

Eine Bestimmung des entbundenen Kohlenoxyds bestätigte den von Liebermann und Giesel angegebenen Wert. 1,0924 g Chinovasäure gaben 24,85 ccm CO (red.), das sind ziemlich genau 50 Proc. der theoretisch möglichen Menge.

Durch besondere Versuche wurde erwiesen, daß kein Kohlendioxyd und Schwefeldioxyd nur in sehr geringem Ausmaß bei der Reaktion auftreten.

Digitized by Google

Zur Weiterverarbeitung des rohen Reaktionsproduktes nimmt man den ausgefällten Niederschlag direkt in Äther auf und scheidet den Inhalt der Ätherlösung in einen sauren und einen neutralen Anteil, wie dies Liebermann und Giesel getan haben.

Novasäure, $C_{30}H_{44}O_4$.

Die Ätherlösung des Rohprodukts wird mit etwa 50 ccm 30-proc. Kalilauge durchgeschüttelt. Es bilden sich 3 Schichten: Oben befindet sich die gelbbraune Ätherlösung, die die neutralen Stoffe enthält, darunter das ebenfalls braun gefärbte ölige Kaliumsalz, und zu unterst die Lauge. Nach vollendeter Schichtentrennung läßt man die überschüssige Lauge ab, trennt das Kaliumsalz vom Äther und schüttelt das Öl mehrere Male mit frischem Äther (den man zu der ursprünglichen Ätherlösung fügt); hierauf wird das Kaliumsalz in der erforderlichen Menge Wasser gelöst, erneut mit starker Kalilauge ausgeschieden und der beschriebene Reinigungsprozeß unter Zugabe von Äther wiederholt. Schließlich fällt man aus der Lösung des Salzes die freie Novasäure aus, nimmt sie in Äther auf, trocknet mit Calciumchlorid und erhält beim Einengen der Ätherlösung einen dicken Krystallbrei der nun reinen Säure. Die Ausbeute beträgt nicht mehr als 1 g. Die abgesaugte Mutterlauge hinterläßt einen harzigen Rückstand, der, in wenig heißem Eisessig aufgenommen, nach einigem Stehen eine weitere Krystallisation liefert. Man gewinnt im ganzen 2—3 g Säure, rund 50 Proc. der theoretisch möglichen Menge, wobei zu berücksichtigen ist, daß die Hälfte der eingesetzten Chinovasäure die CO-Abspaltung erfährt. Zur Reinigung für die Analyse eignet sich Petroläther vom Siedep. 75—95°. Lange, dünne Nadeln vom Schmelzp. 255°.

0,1071, 0,1118 g, 3,781 mg Subst.: 0,3026, 0,3166 g, 10,65 mg CO_2, 0,0932, 0,0960 g, 3,51 mg H_2O.

$C_{30}H_{44}O_4$ (468)	Ber. C 76,92		H 9,40
	Gef. „ 77,06, 77,23, 76,82		„ 9,74, 9,61, 9,32.

Titration. 0,1660, 0,2629 g Subst. verbrauchten 4,60, 7,20 ccm 0,0772 n-methylalkoholisches KOH.

Äquivalent. Ber. 468 Gef. 468, 473.

Digitized by Google

Novasäure-methylester (F. Kremp). Die Veresterung erfolgt mit Diazomethan. Der Ester wurde aus Äther umkrystallisiert. Farblose Prismen vom Schmelzp. 213°.

0,1685, 0,1586 g Subst.: 0,4765, 0,4479 g CO_2, 0,1467, 0,1380 g H_2O.

$C_{31}H_{46}O_4$ (482)	Ber. C 77,18	H 9,54
	Gef. „ 77,12, 77,02	„ 9,74, 9,74.

Anhydro-chinovasäure.

0,5 g Novasäure werden im Einschlußrohr mit 6 ccm 3 n-methylalkoholischem Kali 4 Stunden lang auf 170° erhitzt. Man nimmt den Inhalt des Rohrs in Wasser auf, säuert an und schüttelt mit Äther aus. Aus der Ätherlösung erscheint die Säure beim Einengen in Krystallen, die aus Eisessig umkrystallisiert werden. Prismatische Nadeln vom Schmelzp. 225° (u. Zers.)

3,872, 3,825 mg Subst.: 10,89, 10,79 mg CO_2, 3,24, 3,17 mg H_2O.

$C_{30}H_{44}O_4$ (468)	Ber. C 76,92	H 9,40
	Gef. „ 76,70, 76,93	„ 9,36, 9,27.

Titration. 0,1097 g Subst. verbrauchten 5,80 ccm 0,0772 n-KOH. Äquivalent $\frac{468}{2} = 234$. Gef. 245.

Brenz-anhydrochinovasäure.

Erhitzt man Anhydro-chinovasäure über ihren Schmelzpunkt, so spaltet sie lebhaft Kohlendioxyd ab. Nachdem die Gasentwicklung beendet ist, destilliert man den Inhalt des Kölbchens im Hochvakuum über, wozu eine Temperatur von etwa 245° erforderlich ist. Das hellgelbe Harz (0,4 g aus 0,5 g) wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung mit Soda ausgeschüttelt. Die Hauptmenge bleibt im Äther, woraus zu schließen ist, daß sich die einbasische Brenzsäure wahrscheinlich lactonisiert hat. Sie wird aus Aceton umkrystallisiert. Kleine Nadeln vom Schmelzp. 188°.

3,788 mg Subst.: 11,39 mg CO_2, 3,62 mg H_2O.

$C_{29}H_{44}O_2$ (424)	Ber. C 82,07	H 10,38
	Gef. „ 82,00	„ 10,69.

Digitized by Google

Die neutralen Produkte der Reaktion.

Läßt man die von der Novasäure befreite Ätherlösung verdampfen, so krystallisiert langsam die von Liebermann und Giesel als *Chinochromin* bezeichnete Substanz in gelben Nadeln aus. Ihr ist der von Kremp aufgefundene Stoff, den wir als Dehydro-chinovasäure-anhydrid erkannt haben, beigemengt. Zur Trennung benutzt man die ungleiche Löslichkeit der beiden Substanzen in Aceton. Man bringt das krystalline Rohprodukt in der genügenden Menge heißen Acetons zur Lösung; für 1 g Rohprodukt, das man erhält, sind etwa 500 ccm davon nötig. Nachdem man die Lösung auf etwa die Hälfte eingeengt hat, läßt man die Hauptmenge des Chinochromins auskrystallisieren, aus der Mutterlauge gewinnt man nach dem Eindampfen den nur in geringer Menge (0,05—0,1 g) entstandenen zweiten Körper, das Anhydrid der Dehydro-chinovasäure, das durch Umkrystallisation aus Eisessig rein erhalten wird. Es sind große, farblose, prismatische Tafeln vom Schmelzp. 306°.

0,1205, 0,1322 g Subst.: 0,3406, 0,3748 g CO_2, 0,0991, 0,1088 g H_2O. *Analysen von Kremp*: 4,034, 4,150 mg Subst.: 11,435, 11,770 mg CO_2, 3,325, 3,385 mg H_2O.

	$C_{30}H_{42}O_4$ (466)	
Ber.	C 77,25	H 9,13
Gef.	„ 77,11, 77,34, 77,32, 77,35	„ 9,20, 9,21, 9,22, 9,13.

Aufspaltung des Anhydrids zur Dicarbonsäure. 0,1 g Substanz wird mit 2 ccm 1,5 n-methylalkoholischem Kali $1^1/_2$ Stunden am Rückflußkühler gekocht. Man verdünnt mit Wasser, säuert die klare Lösung an, äthert aus und gewinnt nach dem Einengen die Säure in farblosen Nadeln, die beim Erhitzen im Röhrchen unter Übergang in das Anhydrid wie dieses bei 306° schmelzen.

3,931, 3,738 mg Subst.: 10,71, 10,19 mg CO_2, 3,08, 3,09 mg H_2O.

$C_{30}H_{44}O_5$ (484)	Ber. C 74,38	H 9,09
	Gef. „ 74,32, 74,35	„ 8,77, 9,25.

Chinochromin.

Diese Verbindung, die wir für ein Diketon halten, wird durch nochmalige Krystallisation aus Aceton rein gewonnen.

Digitized by Google

Um ganz sicher zu sein, daß ihr nichts mehr von dem eben beschriebenen Anhydrid beigemengt sei, haben wir eine Probe mit alkoholischem Kali gekocht. Das jetzt farblose Präparat besaß den gleichen Schmelzpunkt (250°) und die gleiche Zusammensetzung (zweite Analyse) wie das nur durch Umkrystallisieren gereinigte.

0,1140 g, 4,005 mg Subst.: 0,3452 g, 12,13 mg CO_2, 0,1052 g, 3,61 mg H_2O.

Nach Kremp: 0,1066 g Subst.: 0,3224 g CO_2, 0,0993 g H_2O.

$C_{29}H_{42}O_2$ (422)	Ber. C 82,47	.	H 9,95
	Gef. „ 82,58, 82,60, 82,48		„ 10,32, 10,08, 10,42.

Als 0,1 g Chinochromin 6 Stunden lang mit 3 ccm 3 n-methylalkoholischem Kali auf 180° erhitzt worden war, wurde aus dem Rohrinhalt fast die gesamte Substanz unverändert zurückgewonnen. Die Einwirkung von Zink und Salzsäure (nach Clemmensen) führt zur Reduktion; die schwere Zugänglichkeit des Materials hat jedoch das nähere Studium dieser Reaktion nicht erlaubt.

Präparative Darstellung der Novasäure.

1. Als man in die Suspension von 1 g Chinovasäure in 15 ccm Eisessig bei Wasserbadtemperatur einige Stunden lang Salzsäuregas einleitete, fand sich die Substanz, obwohl es nicht zu völliger Lösung gekommen war, in ihrem Aussehen verändert. In der Tat ließ sich der abgesaugte Niederschlag (0,75 g) aus Eisessig zu feinen Nadeln umkrystallisieren, die ebenso wie *Monoacetyl-chinovasäure* bei 284° schmolzen, und mit einer Probe dieser Verbindung gemischt, keine Veränderung der Schmelztemperatur zeigten.

2. Wurden 0,6 g der Monoacetylverbindung, in 15 ccm Eisessig suspendiert, nach Zugabe von 5 g amalgamierten Zinkblechschnitzeln wie unter 1. behandelt, so kam es zur Lösung. Man fällte mit Wasser aus, nahm die Fällung in Äther auf und gewann beim starken Einengen der Ätherlösung 0,5 g Substanz, die aus Petroläther umkrystallisiert, bei 254° schmolz und mit *Novasäure* identisch war.

Damit war der Mechanismus der Überführung klargestellt. Zur Bereitung der Novasäure geht man von der

Digitized by Google

Chinovasäure selbst aus, von der man z. B. 2 g, in 20 ccm Eisessig suspendiert, nach Zugabe von 10 g verquecksilbertem Zinkblech wie unter 2. behandelt. Man gewinnt 60—70 Proc. völlig reiner Novasäure, die auf diese Weise bequem zugänglich geworden ist.

Oxydation der Novasäure zur Verbindung $C_{30}H_{40}O_6$.

1,4 g Novasäure, in 20 ccm Eisessig gelöst, werden auf dem siedenden Wasserbad nach und nach mit der Lösung von 2,5 g Chromtrioxyd in wenig Wasser + 6 ccm Eisessig versetzt. Nach 6stündigem Erhitzen ist die Reaktion beendet, beim Erkalten der Lösung krystallisiert das Produkt langsam aus. Man reduziert die noch vorhandene Chromsäure mit etwas schwefliger Säure und bringt mit Wasser alles zur Ausfällung. Der abfiltrierte gelbe Niederschlag (1,3 g) wird in Äther aufgenommen, die Ätherlösung schüttelt man mit verdünnter Sodalösung aus und gewinnt aus dem Äther 0,7 g des krystallinen Reaktionsprodukts, das sich aus Methylalkohol zu schönen rechteckigen Platten von gelber Farbe umkrystallisieren läßt. Schmelzp. 231°.

0,1362 g, 5,015 mg Subst.: 0,3625 g, 13,310 mg CO_2, 0,0985 g, 3,69 mg H_2O.

$C_{30}H_{40}O_6$ (496)	Ber.	C 72,58	H 8,06
	Gef.	„ 72,59, 72,38	„ 8,09, 8,23.

Die Fortsetzung der Untersuchung wird sich zuerst mit diesem merkwürdigen Körper beschäftigen.

Digitized by Google

Umlagerung des Cholesterins;

von *A. Windaus.*

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Universitätslaboratorium Göttingen.]

(Eingelaufen am 5. Januar 1927.)

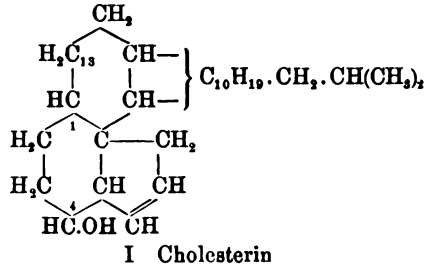
Das *Cholesterin*, das *Sterin* der höheren Tiere, ist ein einfach ungesättigter Alkohol, $C_{27}H_{46}O$, für den die Formel I sehr wahrscheinlich gemacht worden ist. Bei niederen Tieren und im Pflanzenreich finden sich *isomere* Sterine, die dem Cholesterin nahe verwandt sind; doch ist es bisher nicht gelungen, die Art dieser Verwandtschaft aufzuklären.

Die *Isomeren* des Cholesterins verdienen unser Interesse, *einmal* weil sich in den menschlichen Faeces neben dem normalen *Dihydro-cholesterin* (II) als Hauptprodukt ein *stereoisomeres* Dihydrosterin, das *Koprosterin* (III) findet, das sich vom Dihydrocholesterin durch die Anordnung der Gruppen am C_1 unterscheidet und das durch die Tätigkeit von Darmbakterien aus Cholesterin entstehen soll; *ferner* darum, weil auch die *Cholansäure* (IV), die die Stammsubstanz der Gallensäuren darstellt und an Stelle der endständigen *Isobutylgruppe* der Sterine eine *Carboxylgruppe* enthält, dieselbe sterische Veränderung an C_1 erfahren hat.

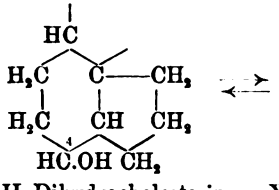
In letzter Zeit ist das Interesse an den Isomeren des Cholesterins sehr lebhaft geworden, nachdem gezeigt worden ist, daß zwischen den Sterinen und dem *antirachitischen Vitamin* nahe Beziehungen bestehen und nachdem dies letztere (allerdings zu Unrecht) sogar als ein Isomeres des Cholesterins aufgefaßt worden ist.

Ich habe darum seit etwa $1^1/_2$ Jahren mit einer Anzahl von Mitarbeitern eine ausführliche Untersuchung über die *Umlagerung* des Cholesterins begonnen und berichte über die ersten, noch unvollständigen Ergebnisse dieser Arbeiten.

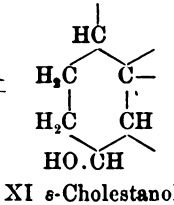
Digitized by Google



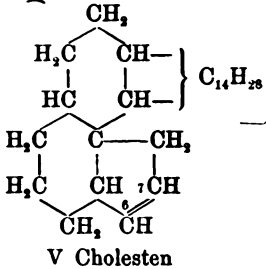
I Cholesterin



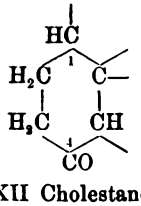
II Dihydrocholesterin



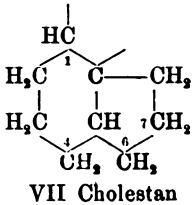
XI *s*-Cholestanol



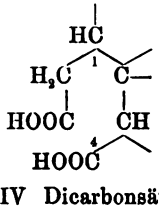
V Cholesten



XII Cholestanon

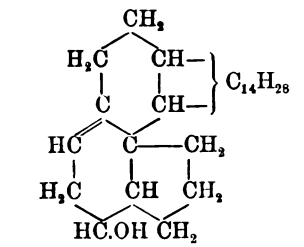


VII Cholestan

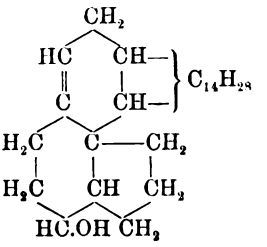


XIV Dicarbonsäure (Schmelzp. 196°)

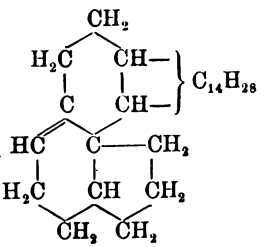
Digitized by Google



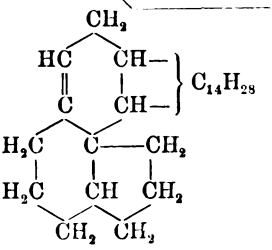
oder



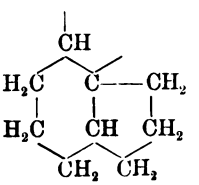
IX Allo-cholesterin



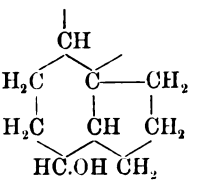
oder



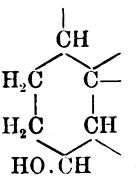
VI Pseudo-cholesten



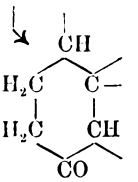
VIII Pseudo-cholestan
(Koprostan)



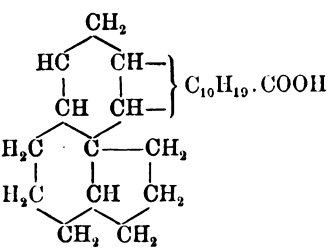
III Koprosterin



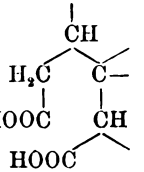
X Pseudo-koprosterin



XIII Koprostanon



IV Cholansäure



XV Dicarbonsäure
(Schmelzp. 249°)

Digitized by Google

Umlagerung des Cholesterins mit Chlorwasserstoff: Allo-cholesterin.

(Experimentell bearbeitet von *W. Schicke.*)

Wie Mauthner[1]) gefunden hat, gibt *Cholesten* (V) bei der Anlagerung von Chlorwasserstoff ein *Hydrochlorid*, das bei der Wiederabspaltung von Chlorwasserstoff nicht das Cholesten, sondern ein Isomeres, das *Pseudocholesten* (VI), entstehen läßt. Während das Cholesten bei der katalytischen Hydrierung quantitativ *Cholestan* (VII) bildet, liefert das Pseudo-cholesten, je nach den Versuchsbedingungen, *Cholestan* oder *Koprostan* (VIII); meist bilden sich die beiden stereoisomeren Kohlenwasserstoffe nebeneinander. Das gleichzeitige Auftreten zweier Stereoisomerer bei der Hydrierung beweist, daß hierbei ein neues asymmetrisches Kohlenstoffatom entstanden ist; dieses kann, wie ich in einer ausführlichen Arbeit gezeigt habe, nur das Kohlenstoffatom 1 sein, und demnach muß, wie ich glaube, die Doppelbindung im Pseudo-cholesten vom C-Atom 1 ausgehen, entweder nach C_2 oder C_{13}.

Ich habe nun versucht, dieselbe Umlagerung wie am Cholestan auch am Cholesterin selbst durchzuführen. Versuche in dieser Richtung hat schon Mauthner[2]) in Angriff genommen, allerdings ohne Erfolg. Er schreibt darüber, „daß aus dem Produkt der Anlagerung von Chlorwasserstoff an Cholesterin ein Körper von der Zusammensetzung des Ausgangsmaterials zurückgewonnen werden kann"; „es gelingt wohl das gewöhnliche Cholesterin aus dem Reaktionsprodukt zu isolieren; es ist aber mit einem Öl gemengt und kann erst durch oftmaliges Umkrystallisieren, am besten nach Überführung in das essigsaure Salz rein erhalten werden. Es ist also nicht ausgeschlossen, daß neben dem ursprünglichen Cholesterin bei der Reaktion ein Isomeres gebildet wird, dessen Isolierung jedoch nicht möglich war". — „Die Vermutung, es könne neben dem gewöhnlichen Cholesterin ein Isomeres von anderem Drehungsvermögen ent-

[1]) M. 28, 1113 [1907]. [2]) M. 27, 305 (1906).

Digitized by Google

stehen, findet eine Stütze in der Beobachtung, daß bei der fortschreitenden Reinigung durch wiederholtes Umkrystallisieren viel früher die quantitativ richtige Zusammensetzung erreicht wird als der richtige Schmelzpunkt und das richtige Drehungsvermögen."

Die Angaben von Mauthner bedürfen einer Ergänzung. Wenn man bei der Abspaltung von Chlorwasserstoff aus Cholesterin-hydrochlorid wasserfreie Lösungsmittel und wasserfreies Kaliumacetat verwendet, bildet sich kein Cholesterin zurück, sondern es entsteht ein neues Isomeres des Cholesterins, das ich *Allo-cholesterin* (IX) nennen will. Dieses Allo-cholesterin schmilzt bei 117°, es krystallisiert aus verdünntem Alkohol in Blättchen, aus Aceton in langen Nadeln; es fällt mit einer alkoholischen Digitoninlösung aus; aus diesem Digitonid wird durch siedendes Xylol gewöhnliches Cholesterin extrahiert, und zwar darum, weil das Allocholesterin bei mehrstündigem Erhitzen seiner Xylollösung in Cholesterin übergeht.

Überhaupt besitzt das Allo-cholesterin eine große Neigung, sich in Cholesterin zu verwandeln; beim Schütteln einer ätherischen Lösung des Allo-cholesterins mit Platin in einer Stickstoffatmosphäre entsteht ebenfalls Cholesterin.[1]) Wird eine ätherische Lösung des Allo-cholesterins mit einer Brom–Eisessiglösung versetzt, scheidet sich rasch das charakteristische Cholesterindibromid ab, das sich leicht in Cholesterin überführen läßt.

Bei der Acetylierung gibt Allo-cholesterin in der Hauptsache Cholesterylacetat; aus den Mutterlaugen dieses Acetats erhält man bei der Verseifung in kleiner Menge ein anderes Isomeres des Cholesterins, das β-Cholesterin von Diels und Linn.[2])

Sehr wichtig ist das Verhalten des Allo-cholesterins bei der katalytischen Hydrierung; hierbei entsteht bei Verwendung von Amyläther als Lösungsmittel in der Hauptsache Koprosterin; in kleinen Mengen entsteht daneben Di-

[1]) Vgl. hierzu die Umlagerung von l-β-Pinen in l-α-Pinen. F. Richter u. W. Wolff, B. 59, 1733 (1926).

[2]) B. 41, 260 (1908).

Digitized by Google

hydro-cholesterin. Da sich das Koprosterin außer durch ein Mehr von 2 Wasserstoffatomen noch durch die sterische Anordnung der Substituenten am Kohlenstoffatom 1 vom Cholesterin unterscheidet, ist es sehr wahrscheinlich, daß das Kohlenstoffatom 1 im Allo-cholesterin seine Asymmetrie verloren hat, d. h. daß eine Doppelbindung vom C-Atom 1 des Allo-cholesterins ausgeht, wie es die Formeln IXa und IXb andeuten.

Die hier aufgefundene, unter Verschiebung der Doppelbindung verlaufende Umlagerung des Cholesterins ist wichtig, weil sie einen Weg angibt, auf welchem der Übergang vom Cholesterin in Koprosterin und Gallensäuren auch im Organismus vor sich gehen könnte.

Umlagerung des Cholesterins mit Nickel.

(Experimentell bearbeitet von Dr. *O. Linsert.*)

Wie ich vor längerer Zeit gezeigt habe, verwandelt sich Cholesterin, wenn es mit Nickel und Wasserstoff bei 180° hydriert wird, in eine Additionsverbindung verschiedener stereoisomerer Dihydrosterine, das *γ-Cholestanol,* in welchem *Dihydro-cholesterin*, *Pseudo-koprosterin* (X) und *ε-Cholestanol* (XI) aufgefunden worden sind.[1]) *Pseudo-koprosterin* liefert dasselbe Keton wie *Koprosterin* und unterscheidet sich von diesem nur durch die sterische Lagerung von Wasserstoff und Hydroxyl am Kohlenstoffatom 4; *ε-Cholestanol* liefert dasselbe Keton wie *Dihydro-cholesterin* und unterscheidet sich von diesem ebenfalls nur durch die Lagerung der Gruppen an C_4. *Pseudo-koprosterin* und ε-Cholestanol unterscheiden sich ebenso wie Koprosterin und Dihydro-cholesterin nur durch die sterische Lagerung der Gruppen am C_1. Bei der Hydrierung mit Nickel bei 180° findet also eine unvollständige Umlagerung an C_4 und C_1 statt. Ich habe mich überzeugt, daß beim Erhitzen der gesättigten Alkohole und der gesättigten Kohlenwasserstoffe mit Nickel die Umlagerung an C_1 ausbleibt; sie erfolgt nur

[1]) B. 49, 1724 (1916).

Digitized by Google

an den ungesättigten Verbindungen, vermutlich unter intermediärer Verschiebung der Doppelbindung. Ich habe nunmehr Cholesterin mit Nickel auf 180° *ohne Wasserstoff* erhitzt in der Hoffnung hierbei die Bildung von Allo-cholesterin nachweisen zu können. Das Ergebnis des Versuches war aber ein anderes: aus Cholesterin entstand ein Gemisch von *Cholestanon* (XII) und *Koprostanon* (XIII). Die Reaktion verläuft also in der Weise, daß die sekundäre Alkoholgruppe dehydriert und der Wasserstoff zur Hydrierung der Doppelbindung verwendet wird und daß gleichzeitig in einem gewissen Ausmaß eine Umlagerung an C_1 erfolgt. Es ist nicht unwahrscheinlich, daß beim Erhitzen mit Nickel zunächst das erwartete Allo-cholesterin gebildet wird, das sich dann zum Cholestanon und Koprostanon umlagert.

Die Bildung des γ-Cholestanols bei der katalytischen Hydrierung des Cholesterins mit Nickel bei 180° erklärt sich dann so, daß die nach dem eben erörterten Schema entstandenen Ketone, Cholestanon und Koprostanon, zu Dihydro-cholesterin und Pseudo-koprosterin neben wenig ε-Cholestanol und Koprosterin hydriert werden.

Umlagerung des Cholesterins mit Natriumäthylat.

(Experimentell bearbeitet von Dr. *O. Linsert.*)

Natriumäthylat hatte ich bereits früher verwendet, um Koprosterin und Pseudo-Koprosterin wechselseitig ineinander umzuwandeln.[1]) Bei der Einwirkung auf Cholesterin hoffte ich ein Isomeres zu erhalten, das sich nur durch die sterische Anordnung von Wasserstoff und Hydroxyl an C_4 vom Cholesterin unterscheiden würde. Indessen führte auch dieser Versuch zur Hydrierung der Doppelbindung und lieferte γ-Cholestanol. Dieses Ergebnis war für mich überraschend, weil eine alkoholische Natriumäthylatlösung sich nach meinen bisherigen Versuchen[2]) nur zur Hydrierung von Ketogruppen, nicht aber von Doppelbindungen (wie

[1]) B. 49, 1733 (1916).

[2]) Siehe z. B., A. 447, 250, 255 (1926); H. 157, 177 (1926).

Digitized by Google

Cholesten, Lithobiliensäure) geeignet erwiesen hatte. Vermutlich verläuft der Versuch mit Natriumäthylat genau wie der oben erwähnte mit Nickel und Wasserstoff: zunächst lagert sich Cholesterin in Allo-cholesterin um, dieses isomerisiert sich zu Cholestanon und Koprostanon, und diese beiden Ketone werden dann durch Natriumäthylat zu Dihydro-cholesterin und Pseudo-koprosterin (neben wenig ε-Cholestanol und Koprosterin) hydriert.

Umlagerung des Cholesterins in das β-Cholesterin von Diels und Linn.

(Experimentell bearbeitet von Dr. *A. Bohne.*)

Nachdem der Versuch mit Natriumäthylat anders wie erwartet verlaufen war, versuchte ich die gewünschte Umlagerung durch Erhitzen des trocknen *Cholesterin-natriums* auf 160° zu erreichen; doch gelang es auch hier nicht das gesuchte Isomere des Cholesterins zu fassen. Ich habe mich dann der Untersuchung des *β-Cholesterins von Diels und Linn* zugewendet; dieses Isomere entsteht, allerdings in sehr schlechter Ausbeute, bei der Einwirkung von Natrium und Äthylalkohol auf das Keton des Cholesterins, das *Cholestanon* und sollte sich nach seiner Darstellung nur durch die Anordnung von Wasserstoff und Hydroxyl am C_4 vom Cholesterin unterscheiden. Ist diese Annahme richtig, sollte β-Cholesterin bei der katalytischen Hydrierung nicht das gewöhnliche Dihydro-cholesterin, sondern ε-Cholestanol liefern. Aber auch hier ist der Versuch nicht der Erwartung gemäß verlaufen, ich habe bei der katalytischen Hydrierung des β-Cholesterins nur das gewöhnliche Dihydro-cholesterin erhalten. Das spricht gegen die Vorstellung, die man sich über die Konstitution des β-Cholesterins gebildet hat und macht es wahrscheinlich, daß auch hier die Isomerie durch eine Wanderung der Doppelbindung zustande kommt. β-Cholesterin ist zwar viel weniger labil als Allo-cholesterin, es läßt sich aber auch in das gewöhnliche Cholesterin zurückverwandeln, und zwar erhält man

Digitized by Google

Cholesteryl-benzoat, wenn man β-Cholesterin mit Benzoylchlorid bis auf 195° erhitzt.

Die beiden Isomeren des Cholesterins, *Allo-cholesterin* und *β-Cholesterin* sind auch *physiologisch* untersucht worden. Es hat sich dabei herausgestellt, daß sie weder unbestrahlt noch bestrahlt irgendwelche antirachitische Wirkung besitzen.

Beschreibung der Versuche.

Cholesterin-hydrochlorid wurde durch Anlagerung von Chlorwasserstoff an wasserfreies Cholesterin nach den Angaben von Mauthner dargestellt.

Eine Lösung von 5 g reinem Cholesterin-hydrochlorid und 8 g entwässertem Kaliumacetat in 150 ccm absolutem Alkohol wurde 6 Stunden zum Sieden erhitzt, dann vom abgeschiedenen Kaliumchlorid abfiltriert und vorsichtig mit Wasser bis zur Trübung versetzt. Hierbei krystallisierte das neue Isomere, das *Allo-cholesterin*, in Blättchen aus, es wurde abfiltriert, aus Aceton umkrystallisiert und so in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzp. 117° erhalten.

4,810 mg Subst.: 14,770 mg CO_2, 5,09 mg H_2O. — 4,72 mg Subst.: 14,52 mg CO_2, 5,08 mg H_2O.

$C_{27}H_{46}O$	Ber.	C 83,86	H 11,99
	Gef.	„ 83,61, 83,50	„ 11,84, 12,04.

Bromierung: Eine konzentrierte ätherische Lösung von Allo-cholesterin wurde mit einer 5-proc. Auflösung von Brom in Eisessig versetzt, bis eine kleine Menge Brom im Überschuß vorhanden war. Aus der Lösung krystallisierten rasch lange Nadeln aus, die bei 122—123° schmolzen und sich als das Dibromid des gewöhnlichen Cholesterins erwiesen. Durch Erwärmen mit Zinkstaub wurden sie entbromt und gingen dabei in gewöhnliches Cholesterin vom Schmelzp. 148° über. In den Mutterlaugen des Cholesterindibromids steckten noch kleinere Mengen anderer Stoffe, die bis jetzt nicht identifiziert werden konnten.

Acetylierung: 1 g Allo-cholesterin wurde mit 3 g Essigsäureanhydrid eine Stunde erhitzt; beim Abkühlen der Lösung

Digitized by Google

schied sich ein Krystallbrei aus, der abfiltriert und mehrfach, erst aus Alkohol, dann aus Eisessig umkrystallisiert wurde; er schmolz bei 110—111° und gab mit Cholesterylacetat keine Schmelzpunktserniedrigung; bei der Verseifung mit alkoholischer Kalilauge lieferte es Cholesterin vom Schmelzpunkt 148°. Die Mutterlaugen des Cholesteryl-acetats wurden mit alkoholischer Kalilauge verseift und die entstandenen Verseifungsprodukte wiederholt umkrystallisiert. Hierbei erhielt ich als schwerst lösliche Fraktion einen schön krystallisierten Stoff, der bei 155° schmolz und mit dem β-Cholesterin von Diels und Linn keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Hydrierung: 4 g Allo-cholesterin wurden in Amyläther gelöst und mit Platin und Wasserstoff geschüttelt, bis die einem Mol. entsprechende Menge Wasserstoff aufgenommen war; der Amyläther wurde mit Wasserdampf abgeblasen und der Rückstand aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. In der schwerer löslichen Fraktion war etwas Dihydrocholesterin vorhanden; aus den leichter löslichen Fraktionen ließ sich ohne Schwierigkeit *Koprosterin* gewinnen, das in langen Nadeln krystallisierte, bei 101—102° schmolz und mit natürlichem Koprosterin keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Zur sicheren Identifizierung wurde es in das schön krystallisierte *Propionat* verwandelt, das bei 99—100° schmolz und mit dem Propionat aus natürlichem Koprosterin keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

Cholesterin und Nickel.

Je 10 g Cholesterin wurden mit 2 g frisch reduziertem Nickel[1]) 8 Stunden im Einschlußrohr auf 220° erhitzt. Das Reaktionsprodukt wurde in Äther gelöst und die ätherische Lösung nach dem Filtrieren eingedampft. In dem zähflüssigen Rückstand entstanden im Laufe einiger Tage reichliche Mengen von Krystallen, die auf einem Glasfilter abfiltriert und mit gekühltem Aceton vorsichtig ausgewaschen wurden. Nach mehrfachem Umkrystallisieren aus Äther–Methylalkohol

[1]) Nach Erdmann u. Bedford bereitet, J. pr. [2] 87, 425 (1913).

Digitized by Google

schmolzen sie bei 128—129° und gaben mit dem ebenso schmelzenden *Cholestanon* keine Schmelzpunktserniedrigung. Zur sicheren Identifizierung wurde das Cholestanon nach den Angaben von Windaus und Uibrig[1]) zu der charakteristischen Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ oxydiert, die den richtigen Schmelzpunkt von 196° zeigte (XIV).

Das aus den Mutterlaugen des Cholestanons auskrystallisierende Material war mit Öl gemengt und konnte nicht völlig rein gewonnen werden. Zum Nachweis des Koprostanons, das in überwiegender Menge darin vorhanden war, wurde es deshalb mit Chromsäureanhydrid oxydiert und lieferte hierbei in reichlicher Menge die zuerst von Gardner und Godden[2]) erhaltene Dicarbonsäure $C_{27}H_{46}O_4$ (XV), die sich durch ihre geringere Löslichkeit in Äther und Benzol von der isomeren Säure aus Cholestanon unterscheidet und erst bei 249° schmilzt.

Zur weiteren Charakterisierung des Koprostanons wurden 10 g Rohmaterial in Eisessig gelöst und 8 Stunden mit Zinkamalgam und konz. Salzsäure nach Clemmensen reduziert. Das mittels Äther isolierte Reaktionsprodukt wurde durch Behandeln mit Essigsäureanhydrid und konz. Schwefelsäure von Verunreinigungen befreit und dann aus Alkohol–Äther umkrystallisiert. Es wurde so in langen Nadeln erhalten, die sich durch Schmelzpunkt und Mischschmelzpunkt als *Pseudo-cholestan* erwiesen.

Neben Cholestanon und Koprostanon war in dem aus Cholesterin und Nickel entstandenen Reaktionsgemisch in sehr kleiner Menge noch ein Alkohol vom Schmelzp. 82° vorhanden, der mit Digitonin nicht ausfiel und ein gut krystallisierendes Propionylderivat lieferte. Es konnte bisher noch nicht charakterisiert werden.

Cholesterin und Natriumäthylat.

20 g Cholesterin wurden im Einschlußrohr mit einer Auflösung von 3 g Natrium in 20 ccm absolutem Alkohol

[1]) B. 47, 2387 (1914).
[2]) Biochem. Journ. 7, 590 (1913); B. 49, 1732 (1916).

Digitized by Google

8 Stunden auf 180° erhitzt. Der Rohrinhalt wurde mit Äther herausgelöst und die ätherische Lösung mit verdünnter Salzsäure durchgeschüttelt. Nach dem Verdampfen des Äthers hinterblieb ein krystallisierter Rückstand, der mehrmals aus Essigester umkrystallisiert wurde und so in feinen Nadeln vom Schmelzp. 141° erhalten wurde. Er gab eine Schmelzpunktserniedrigung mit Cholesterin und Dihydro-cholesterin, nicht aber mit γ-Cholestanol. Bei der Acetylierung lieferte er, wie γ-Cholestanol, in schlechter Ausbeute das Acetylderivat des Dihydro-cholesterins. Zur sicheren Identifizierung wurde das krystallisierte Reaktionsprodukt vom Schmelzp. 141° mit Chromsäureanhydrid oxydiert und lieferte dabei die beiden charakterischen Dicarbonsäuren, $C_{27}H_{46}O_4$, die *eine*, in Benzol fast unlösliche, vom Schmelzp. 249° und die andere, in Benzol leichter lösliche Säure vom Schmelzp. 196°.

Hydrierung des β-Cholesterins.

Das β-Cholesterin wurde nach den Angaben von Diels und Linn durch Hydrierung von Cholestanon mit Natrium und Äthylalkohol bereitet. Die Ausbeute an reinem Material war gering.

Beim Versetzen einer gesättigten ätherischen Lösung des β-Cholesterins mit einer Brom-Eisessiglösung schied sich kein Cholesterindibromid aus. Beim Kochen von β-Cholesterin mit Essigsäureanhydrid bildete sich kein Cholesterylacetat. Mit einer alkoholischen Digitoninlösung wurde β-Cholesterin ausgefällt.

1 g β-Cholesterin wurde in Äther-Eisessig gelöst und die Lösung mit Platin und Wasserstoff so lange geschüttelt, bis 1 Mol. Wasserstoff aufgenommen worden war. Aus der filtrierten Lösung schied sich beim Eindampfen im Vakuum ein Krystallbrei ab, der nach dem Umkrystallisieren bei 141° schmolz und mit Dihydro-cholesterin keine Schmelzpunktserniedrigung gab. Auch die Acetylderivate des Dihydroderivats und des Dihydro-cholesterins wurden verglichen und für identisch befunden.

Digitized by Google

Zur Kenntnis der Imidchloride und Imidbromide aliphatischer Säuren;

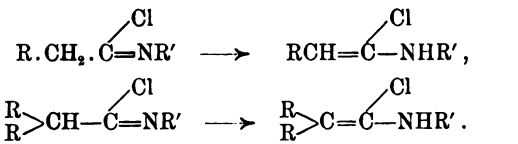
von *Julius v. Braun, Fritz Jostes und Wilhelm Münch.*

Zweite Mitteilung.

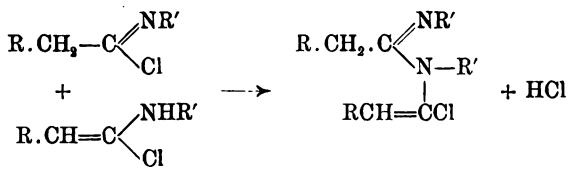
[Aus dem Chem. Institut der Univers. Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 31. Dezember 1926.)

Die vor 50 Jahren von Wallach in grundlegenden, experimentell mustergültigen Arbeiten[1]) untersuchten Imidhalogenide mit aliphatischen Säureresten sind vor kurzem[2]) von J. v. Braun, F. Jostes und A. Heymons einer Neuuntersuchung unterzogen worden, die folgendes prinzipiell neue Moment zutage förderte: befindet sich im Säurerest, benachbart zum Imidchloridkomplex, Wasserstoff, so vermag er eine Verschiebung nach dem Stickstoff hin zu erleiden, indem gleichzeitig die Kohlenstoff–Stickstoffdoppelbindung in eine Kohlenstoff–Kohlenstoffdoppelbindung übergeht:



Diese intramolekulare Veränderung erklärt erstens die bei höherer Temperatur leicht eintretende, unter Chlorwasserstoffaustritt sich vollziehende Zersetzung der aliphatischen Imidchloride, für welche die Formulierung:



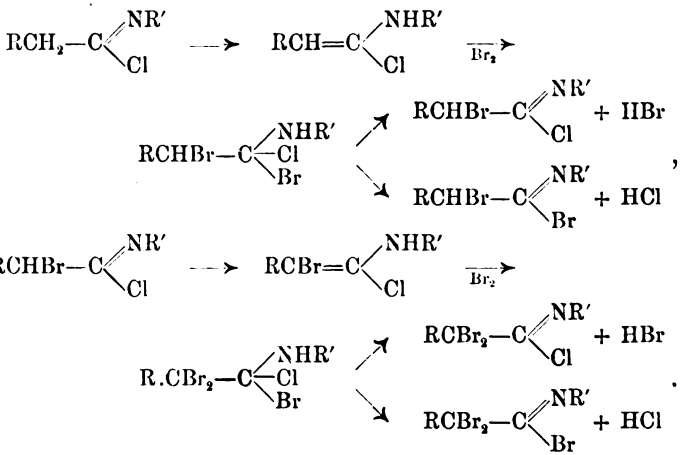
Bildung von Amidinen mit substituierten Chlorvinylresten,

[1]) A. **184**, 1 (1877); **214**, 193 (1882).

[2]) B. **60**, 92 (1927).

Digitized by Google

streng bewiesen werden konnte, und sie erlaubt zweitens die mit elementarem Brom stattfindende α-Bromierung zu deuten, bei welcher je nach dem Vorhandensein der Gruppen $-CH_2-$ oder $>CH-$ in Nachbarstellung zum Imidchloridkomplex und je nach der Menge des angewandten Broms 1 oder 2 Atome Wasserstoff durch Brom ersetzt werden und bei welcher immer Chlorwasserstoff neben Bromwasserstoff und ein gebromtes Imidchlorid neben einem gebromten Imidbromid entsteht:



Diese Reaktion, die dann ausbleibt, wenn im Säurerest benachbart zum Imidchloridkomplex sich gar kein Wasserstoff befindet, ist in ihrem Verlauf der Bromierung von Säurebromiden analog, unterscheidet sich aber von dieser durch die viel größere Leichtigkeit, mit der sie eintritt: sie findet nicht nur mit viel größerer Geschwindigkeit, unter viel gelinderen Bedingungen statt, sondern — wie aus den oben mitgeteilten Gleichungen ersichtlich ist — sie geht ohne jede Schwierigkeit über die Monobromierungsstufe hinaus. Das bedingt ihre präparative Bedeutung, da sie mit Leichtigkeit in α-Stellung zum Carboxyl zweifach gebromte Säurederivate und weiterhin die freien, zweifach gebromten Säuren zu erhalten gestattet.

Die Berücksichtigung dieser Leichtigkeit, mit welcher hier freies Brom bromierend wirkt, führte uns nun zu der Frage-

Digitized by Google

stellung, ob nicht etwa ein ähnlicher Substitutionsvorgang auch mit Hilfe von Phosphorpentahalogeniden, die dabei natürlich zunächst in Halogen und Phosphortrihalogenide zerfallen mußten, sich würde erzielen lassen. Das Gelingen der Reaktion hätte gegenüber der Bromierung mit freiem Brom folgenden Fortschritt bedeutet:

1. Die ganze Reaktion wäre ganz außerordentlich vereinfacht worden, da man die Umsetzung, ausgehend von Säureamiden, voraussichtlich in einem Ansatz, nach den Gleichungen

$$R_2CH.CONHR' + 2PBr_5 = R_2CBr.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NR' \\ \diagdown\!\!\diagdown Br\end{matrix} + POBr_3 + PBr_3 + 2HBr,$$

$$RCH_2CONHR' + 3PBr_5 = RCBr_2.C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NR' \\ \diagdown\!\!\diagdown Br\end{matrix} + POBr_3 + 2PBr_3 + 3HBr$$

hätte durchführen können.

2. Die der Bromierung analoge α-Chlorierung, die beim Arbeiten mit berechneten Mengen *freien* Chlors außerordentliche experimentelle Schwierigkeiten bietet, hätte im Sinne der soeben mitgeteilten Gleichungen bei Anwendung von PCl_5 statt PBr_5 sich wohl ebenfalls glatt durchführen lassen.

3. Die Anwendung von PCl_5 bei bereits in α-Stellung gebromten, oder von PBr_5 bei in α-Stellung gechlorten Säureamiden hätte voraussichtlich im Sinne der Gleichungen

$$R.CHBr.CONHR' + 2PCl_5 = R.C\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown Cl\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NR' \\ \diagdown\!\!\diagdown Cl\end{matrix} + POCl_3 + PCl_3 + 2HCl,$$

$$R.CHCl.CONHR' + 2PBr_5 = R.C\begin{matrix}\diagup Br \\ \diagdown Cl\end{matrix}C\begin{matrix}\diagup\!\!\diagup NR' \\ \diagdown\!\!\diagdown Br\end{matrix} + POBr_3 + PBr_3 + 2HBr$$

in α-Stellung chlor- *und* bromsubstituierte Verbindungen zu fassen erlaubt.

4. Es war nicht unwahrscheinlich, daß die bei Gegenwart aromatischer Kerne in R oder R' mit freiem Brom stattfindende nicht unbeträchtliche Halogenierung dieser Kerne bei Anwendung von PBr_5 bzw. PCl_5 vermieden werden würde, so daß man auf der einen Seite *Anilide* von Säuren, auf der anderen Seite Abkömmlinge fettaromatischer Säuren in die Reaktion würde einbeziehen können.

Digitized by Google

Wir begannen unsere auf die Klärung dieser vier Fragen gerichteten Versuche mit der Untersuchung derjenigen zwei Typen von Säurederivaten, die uns auch bei der Bromierung so eindeutige Resultate ergeben hatten, der den Säuren R_2CHCO_2H und $R_3C.CO_2H$ (R = Alkylrest oder Halogen) entsprechenden Amide und stellten dabei folgendes fest.

Wenn man eine Verbindung wie $(CH_3)_2CH.CONHC_2H_5$ oder $CH_3CHBr.CONHC_2H_5$ mit 2 Mol. PCl_5 oder PBr_5 in Gegenwart von etwas Benzol oder Chloroform zusammenbringt, so geht das Pentahalogenid zum Teil ohne äußere Wärmezufuhr, zum Teil bei schwachem Erwärmen ziemlich schnell in Lösung. Wir waren ursprünglich geneigt anzunehmen, daß dabei sich bereits die den Gleichungen auf S. 115 entsprechende Umsetzung abspielt; das ist aber nicht der Fall: es findet in der Regel lediglich mit 1 Mol. PCl_5 bzw. PBr_5 Imidhalogenidbildung statt, das zweite Molekül PCl_5 oder PBr_5 verschwindet aber nur deshalb, weil die Imidchloride bzw. Imidbromide ein starkes Lösungsvermögen dafür besitzen. Erst wenn man das Erwärmen etwas länger fortsetzt, tritt das zweite Molekül Phosphorpentahalogenid in Reaktion und es findet der Erwartung gemäß Bildung von PCl_3 bzw. PBr_3 auf der einen und α-gechlortem bzw. α-gebromtem Imidhalogenid auf der anderen Seite statt. Gehört die Säure dem Typus $R_3C.CO_2H$ an, so findet, wie wir dies z. B. bei dem Äthylamid der α-Chlorisobuttersäure $(CH_3)_2C.Cl—CO_2H$, der α,α'-Dichlorpropionsäure $CH_3CCl_2.CO_2H$, der Fencholsäure $C_9H_{17}.CO_2H$ und beim Methylamid der Campholsäure $C_9H_{17}.CO_2H$ feststellen konnten, außer der Imidhalogenidbildung überhaupt nichts statt und die über 1 Mol. hinausgehende Menge des Fünffachchlor- und Fünffachbromphosphors bleibt unverbraucht. Soweit führen also die Versuche zu einem Ergebnis, das sich mit dem bei der Halogenierung mit freiem Halogen erhaltenen voll und ganz deckt, jedoch in der Ausführung der Reaktion eine außerordentliche Vereinfachung bedeutet. Zugleich kommt man noch tatsächlich einen Schritt weiter bezüglich der Auswahl der im Säureamid enthaltenen Reste: arbeitet

Digitized by Google

man nämlich mit Phosphorpentachlorid, so kann man auch Anilide organischer Säuren [z. B. $(CH_3)_2CHCONHC_6H_5$] benutzen, ohne daß, wie beim Arbeiten mit freiem Brom, auch eine teilweise Substitution des Benzolkerns mit eintritt und ferner auch Amide fettaromatischer Säuren, sowie Acylderivate fettaromatischer Basen für die Reaktion verwenden. Namentlich die erste Erweiterungsmöglichkeit ist von erheblichem praktischem Wert, weil die Anilide im allgemeinen billiger und leichter zugänglich sind als Methylamide, Äthylamide usw. und weil die Reaktionsprodukte in diesem Fall dank ihrer größeren Krystallisationsfähigkeit leichter in reiner Form gefaßt werden können. Beim Arbeiten mit Phosphorpentabromid hat sich diese Erweiterung leider nicht durchführen lassen: es läßt sich nicht vermeiden, daß hier — ähnlich wie beim Arbeiten mit freiem Brom — auch die aromatischen Kerne in Mitleidenschaft gezogen werden.

Wie die Amide $R_3C.CONHR'$ und $R_2CHCONHR'$, so zeigen auch die Amide RCH_2CONHR' und CH_3CONHR', abgesehen von der auch hier zutreffenden Erweiterungsmöglichkeit in der Auswahl der Reste R und R' in ihrem Verhalten gegenüber mehr als einem Molekül PCl_5 bzw. PBr_5 Verhältnisse, die eine weitgehende Analogie mit dem Verhalten der ihnen entsprechenden Imidchloride gegen Brom zutage treten lassen. Verwendet man das Phosphorpentahalogenid in einer solchen Menge, daß es außer zur Imidhalogenidbildung zur Halogensubstitution sämtlicher α-ständiger Wasserstoffatome im Säurerest ausreicht, so entstehen diese mehrfach halogenierten Verbindungen [z. B. $CH_3CCl_2.C(Cl):NC_2H_5$ aus $CH_3CH_2CONHC_2H_5$ und $3PCl_5$, $C_{15}H_{31}CCl_2.C(Cl):NC_2H_5$ aus Stearinsäureäthylamid und $3PCl_5$, $Cl_3C.C(Cl):N.C_6H_4CH_3$ aus $CH_3CONHC_6H_4CH_3$ und $4PCl_5$] in völlig einheitlicher und reiner Form. Nimmt man weniger Pentahalogenid, so ist es, wenn der mit Stickstoff verbundene Rest R' aliphatischer Natur ist, ebenso wenig wie bei der Bromierung möglich, einheitliche Verbindungen zu fassen: $CH_3CONHC_2H_5$, $CH_3CH_2CONHC_2H_5$ usw. geben z. B. mit $2PCl_5$ neben $CH_2ClC(Cl):NC_2H_5$ und $CH_3CHClC(Cl):NC_2H_5$,

Digitized by Google

noch $CHCl_2C(Cl):NC_2H_5$ und $CH_3CCl_2C(Cl):NC_2H_5$, und entsprechend in gewissem Betrage $CH_3C(Cl):NC_2H_5$ bzw. $CH_3CH_2C(Cl):NC_2H_5$. Nur dann erfolgt bemerkenswerterweise auch bei einer beschränkten Menge PCl_5 einheitliche Monochlorsubstitution, wenn Chloressigsäure mit Hilfe einer aromatischen oder fettaromatischen Base wie $NH_2CH_2C_6H_5$ oder $NH_2CH_2CH_2C_6H_5$ amidiert worden ist: $Cl.CH_2CONHC_6H_5$, $Cl.CH_2CONHCH_2C_6H_5$ und $ClCH_2CONHCH_2CH_2C_6H_5$ geben mit $2PCl_5$ recht glatt die Imidchloride: $Cl_2CHC(Cl):NC_6H_5$ bzw. $Cl_2CHC(Cl)=NCH_2C_6H_5$ und $Cl_2CHC(Cl):NCH_2CH_2C_6H_5$ und das hat weiter zur Folge, daß z. B. $CH_3CONHC_6H_5$ und $CH_3CONHCH_2C_6H_5$ mit $3PCl_5$ auch recht einheitlich die Verbindungen $Cl_2CHC(Cl):NC_6H_5$ bzw. $Cl_2CHC(Cl):NCH_2C_6H_5$ zu fassen erlauben. Die Ursache dieser Erscheinung dürfte darin zu suchen sein, daß in einem Imidchlorid $Cl_2CHC(Cl)=NR'$ das letzte H-Atom ebenso wenig leicht verschiebbar ist, wie das in der I. Abhandlung für $Br_2CH—C(Cl):NR'$ gezeigt worden ist — darauf ist ja zweifellos die relativ große Beständigkeit von $Cl_2CH.C(Cl):NC_2H_5$ bei höherer Temperatur zurückzuführen — und dieser Widerstand des Wasserstoffs gegen eine Verschiebung nimmt offenbar noch zu, wenn sich am Stickstoff Phenyl-, Benzyl- und ähnliche Reste an Stelle der kleinen aliphatischen Radikale vorfinden.[1])

Die vorstehend geschilderten Gesetzmäßigkeiten haben wir teils dadurch ermittelt, daß wir die mit Hilfe von PCl_5 bzw. PBr_5 entstehenden, mehr oder weniger hoch im Säurerest halogenierten Imidhalogenide als solche gefaßt haben —

[1]) Nach Abschluß dieses Teils unserer Versuche stellten wir fest, daß ein sich mit ihnen teilweise deckender Versuch bereits in der Literatur verzeichnet ist: im Jahre 1894 untersuchten Bischoff und Walden gelegentlich einer die Derivate der Glykolsäure betreffenden Arbeit [A. 279, 45 (1894)] auch die Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 auf Chloracetanilid — ohne anzugeben, welche Überlegung ihnen den Anlaß dazu gegeben hatte — und stellten fest, daß sich neben schmierigen Produkten auch Dichloracetanilid bildet. In Wirklichkeit läßt sich, wie im Versuchsteil gezeigt wird, Chloracetanilid mit 2 Mol. PCl_5 quantitativ und ohne Bildung von Schmieren in Dichloracetanilid verwandeln.

Digitized by Google

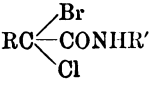
das gelingt vielfach ohne größere experimentelle Schwierigkeiten, weil es sich hier in der Regel um recht beständige, ohne Zersetzung destillierbare Stoffe handelt —, teils haben wir die aus den Imidchloriden durch Einwirkung von Wasser entstehenden, im Säurerest halogenierten Amide isoliert und näher untersucht. Diese Umwandlung chlor- und bromsubstituierter Imidchloride und Imidbromide in die zugehörigen Amide ist nicht immer ein so einfacher Prozeß, wie man vielleicht von vornherein vermuten könnte; denn auf der einen Seite zeigt sich, daß die Reaktion

$$—C(Cl)=N— + H_2O \dashrightarrow —CO—NH— + HCl$$

in dem Maße als sich benachbart zu —C(Cl)= Halogenatome häufen und der Säurerest höher-molekularer Art ist, eine recht bedeutende Erschwerung erleidet und zu ihrer restlosen Durchführung ein energisches Behandeln mit Wasser verlangt, auf der anderen Seite sind aber gerade diese benachbart stehenden Halogenatome gegen Wasser vielfach nicht ganz unempfindlich und erleiden bei zu langem Erwärmen eine partielle Hydrolyse, so daß häufig erst durch orientierende Vorversuche die besten Bedingungen ermittelt werden müssen, unter denen eine Reindarstellung der gechlorten und gebromten Amide durchführbar ist.

Durch eine energischere Behandlung und zwar mit konz. Halogenwasserstoffsäure lassen sich die Amide

$R_2CCl.CONHR'$, $R_2CBrCONHR'$, $RCCl_2CONHR'$, $RCBr_2CONHR'$,



und die Abkömmlinge der halogenierten Essigsäuren zu den Säuren selbst

$(R_2CCl.CO_2H$, R_2CBrCO_2H, $RCCl_2.CO_2H$, $RCBr_2CO_2H$, $)$

verseifen, für die sich nunmehr eine fast unbegrenzte Gewinnungsmöglichkeit ergibt. Dabei ist aber folgendes zu bemerken.

Digitized by Google

Die α-Chlor-α'-bromcarbonsäuren, $RC\begin{smallmatrix}Cl\\ CO_2H\\ Br\end{smallmatrix}$, können aus den zugehörigen Amiden weder durch Verseifung mit konz. HCl noch durch Verseifung mit konz. HBr gewonnen werden: im ersteren Fall entsteht durch Austausch von Br gegen Cl immer recht viel Dichlorsäure $RCCl_2.CO_2H$, im letzteren Fall durch Austausch von Cl gegen Br Dibromsäure; zum Ziele kommt man, wenn man ein Gemisch von konz. HCl und konz. HBr anwendet, aber es läßt sich auch hier nicht vermeiden, daß ein partieller Austausch der Halogene erfolgt, so daß die Chlorbromsäure erst durch sorgfältiges Fraktionieren herausgearbeitet werden muß. Was die Bedeutung dieser gemischten Verbindungen betrifft, so hofften wir, als wir uns zuerst im Besitze eines zu ihnen führenden Weges sahen, wir würden so der organischen Chemie eine Reihe verhältnismäßig einfach gebauter saurer Verbindungen mit einem asymmetrischen Kohlenstoffatom zuführen, die eine Spaltung in die aktiven Formen zulassen und in diesen Formen das zur Spaltung racemischer Basen verwendbare Material vermehren würden: die vor ganz kurzer Zeit von Backer und Mook[1]) und von Read und McMath[2]) mit der einzigen bis dahin bekannten Säure dieser Klasse, der Chlorbromessigsäure ausgeführten Versuche haben unsere Hoffnungen leider etwas herabgedrückt: es ist nicht unwahrscheinlich, daß ähnlich wie es die genannten Autoren für die aktiven Formen der Chlorbromessigsäure gefunden haben, auch ihre sämtlichen Homologen stark zur Racemisierung neigen werden, wenn auch möglicherweise das eine oder andere Glied eine Ausnahme machen wird.

Viel einfacher gestaltet sich natürlich die Gewinnung der Säuren, die in α-Stellung zum Carboxyl nur Chlor oder Brom — 1 oder 2 Atome — enthalten. Durch Verseifung der gechlorten Amide mit HCl oder der gebromten Amide mit HBr lassen sie sich, wenn ihr Molekül nicht allzu groß ist, ohne jede Komplikation fassen, mit zunehmender Molekül-

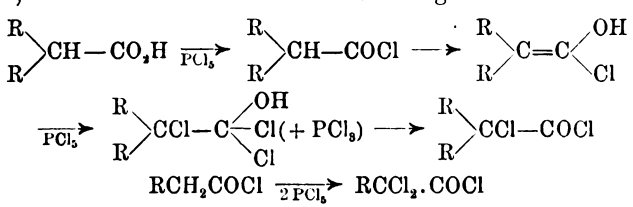
[1]) C. **1926**, II. 2051. [2]) Soc. **1926**, 2183.

Digitized by Google

größe macht sich bei den zweifach gechlorten die Tendenz zur intramolekularen Herausspaltung von Chlorwasserstoff und Bildung ungesättigter α-gechlorter Säuren

$$(RCH_2CCl_2.CO_2H \longrightarrow RCH{=}CCl.CO_2H + HCl)$$

bemerkbar. Es ist auffallend, wie gering die bis jetzt bekannte Zahl nicht nur der α,α'-zweifach gebromten und zweifach gechlorten Säuren, für die es an geeigneten Darstellungsmethoden überhaupt noch fehlte, sondern auch die der α-einfach gechlorten Säuren ist: das letztere mag damit zusammenhängen, daß man in den leicht zugänglichen α-Monobromderivaten der Carbonsäuren einen genügenden Ersatz dafür hatte. Wir hielten es nun nicht für undenkbar, daß der bei den Säureamiden von uns benutzte Weg — die Behandlung mit mehr als 1 Mol. Phosphorpentahalogenid — sich unter den richtigen Bedingungen auch auf die freien Säuren bzw. ihre Chloride würde anwenden lassen, um — etwa nach den Gleichungen



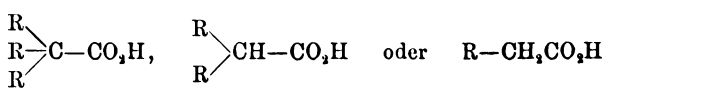
eine α-Chlorierung (bzw. Bromierung) zu ermöglichen. Es scheint, daß bisher nur im Gebiete der Essigsäure versucht worden ist zu ermitteln, was passiert, wenn man PCl_5 auf ein Säurechlorid zur Einwirkung bringt: Samosadsky[1]), Hübner[2]), Friederici[3]) und Michael[4]) stellten dabei fest, daß eine einheitliche Umsetzung hierbei nicht erfolgt, denn man erhält ein buntes Gemisch von Verbindungen, welche durch Substitution teils des Wasserstoffs durch Chlor (Chlor-, Dichlor-, Trichloracetylchlorid) teils des Sauerstoffs durch Chlor (Trichloräthan), teils durch Substitutionen beider Arten (Hexachloräthan) entstehen. Wir haben, um eine etwas vollständigere Übersicht über die hier vorliegenden

[1]) Z. 1870, 105. [2]) A. 120, 330 (1861).
[3]) B. 11, 1971 (1878). [4]) J. pr. (2) 35, 95 (1887).

Digitized by Google

Verhältnisse zu erlangen, eine Reihe von Homologen der Essigsäure, die Propionsäure, Isobuttersäure, Palmitinsäure, Hexahydrobenzoesäure usw. nebst ihren Chloriden, der Einwirkung von PCl_5 unterworfen, kamen aber bei allen Versuchen, die wir in recht weiten Grenzen variiert haben, zu dem Ergebnis, daß erstens eine Substitution α-ständiger Wasserstoffatome in irgendwie einheitlicher Weise nicht durchgeführt werden kann und zweitens, daß die Reaktion — in Übereinstimmung mit dem, was die Bromierung von Säurechloriden zeigt — weit schwieriger erfolgt: die Neigung zur Wasserstoffverschiebung ist also bei Gegenwart des doppelt gebundenen Sauerstoffs in der Tat geringer, als bei Gegenwart der Stickstoffgruppe =NR und die Halogenphosphorreaktion läßt sich auf Säurechloride nicht anwenden.

Die Gewinnung der zweifach halogensubstituierten Säuren aus Säureamiden, die in letzter Linie auf dieser leichten Wasserstoffverschiebbarkeit beruht, besitzt natürlich ein präparatives Interesse, da nicht zu zweifeln ist, daß diese Säuren auch eine lange Reihe weiterer, aus ihnen zu erwartender Umwandlungsprodukte (α-Ketosäuren, α-β-ungesättigter α-Halogensäuren, usw.) zugänglich machen werden. Für wichtiger halten wir indessen den diagnostischen Wert der zwischen einem Säureamid und Halogenphosphor sich abspielenden Reaktion: sie erlaubt uns, wenn man mit überschüssigem Phosphorpentachlorid arbeitet, in einem einzigen schnell ausführbaren Versuch zu entscheiden, wie viel zum Säureamidkomplex benachbarte, durch Chlor substituierbare Wasserstoffatome vorhanden sind, d. h. ob die Säure der Formel

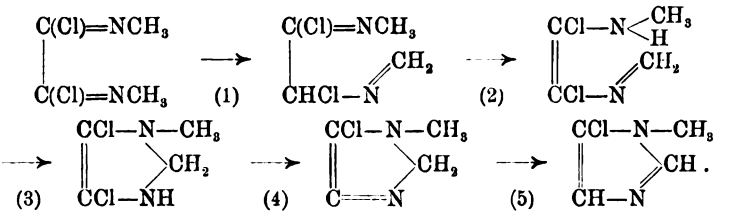


entspricht. Ein großes, von der Forschung bisher kaum berührtes Gebiet, das ein für Feststellungen dieser Art besonders dankbares Objekt darstellt, bieten nun die *Naphtensäuren* und wir möchten, ohne im Versuchsteil einstweilen darauf näher einzugehen, bemerken, daß die neue Reaktion

Digitized by Google

in der Tat hier ein Weiterkommen in Aussicht stellt: eine aus einer uns zur Verfügung stehenden Probe rumänischen Erdöls isolierte Naphtensäurefraktion vom Siedep. 150—155° unter 13 mm und der Zusammensetzung $C_9H_{17}.CO_2H$, die sich gesättigt erwies, also wohl sicher einen Penta- oder Hexamethylenring enthielt, ließ keinen Zweifel darüber, daß in ihr der Komplex $-CH_2CO_2H$ vorhanden, die Carboxylgruppe also sicher nicht unmittelbar an den Polymethylenring gebunden ist. Der weitere zur Konstitutionsermittlung führende Weg ist in solchen Fällen klar vorgezeichnet: er muß in der Umwandlung der zunächst gebildeten Kette $-CCl_2CO_2H$ in $-COCO_2H$, einem oxydativen Abbau zu $-CO_2H$ und einer schrittweisen Wiederholung der Operationen beruhen, die so ein Kohlenstoffatom nach dem anderen von der Kette abzusplittern erlauben dürfte.

Es sei uns zum Schluß dieser, die Imidchloride und ihre Umwandlungsprodukte betreffenden Ausführungen, gestattet, noch mit wenigen Worten auf eine der interessantesten Umformungen einzugehen, die Wallach gelegentlich des Studiums der Imidchloride entdeckt hat und die heute in ihrem Verlauf noch genau so undurchsichtig erscheint wie vor 50 Jahren: das ist der Übergang der sich von der Oxalsäure ableitenden Imidchloride in gechlorte Derivate des Glyoxalins, im einfachsten Fall die Reaktion (1)—(5).



Wir möchten glauben, daß die einem aliphatischen Imidchlorid innewohnende Tendenz zur Umwandlung der Gruppe >CH—C(Cl)=N— in die Gruppe >C=C(Cl)—NH— auch hier einen Fingerzeig dafür geben kann, wie sich die Umformung in Wirklichkeit vollzieht: da das zu C(Cl) benachbarte C-Atom über keinen verschiebbaren Wasserstoff verfügt, holt es sich ihn aus der NCH_2-Gruppe (1); nach

Digitized by Google

vollendeter Verschiebung (2) findet der leicht verständliche Ringschluß zum Fünfring statt (3), dessen weitere innere Umformungen (4) und (5) dem Verständnis keine Schwierigkeiten bieten.

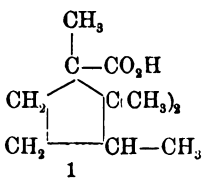
Es ist allerdings überraschend, mit welcher Geschwindigkeit sich diese Umsetzungen, die in keiner Zwischenphase haben festgehalten werden können, vollziehen.

Beschreibung der Versuche.

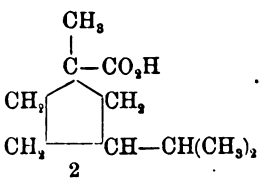
Von den zahlreichen, von uns ausgeführten Versuchen möchten wir im folgenden nur die wichtigeren berücksichtigen. Sie sind so geordnet, daß wir mit der Beschreibung von Derivaten von Säuren $R_3C—CO_2H$ beginnen, die benachbart zum Carboxyl keinen Wasserstoff enthalten und mit überschüssigem Halogenphosphor nur in Imidhalogenide verwandelt werden; an sie schließen sich die Amide von Säuren R_2CHCO_2H, dann von Säuren RCH_2CO_2H an und den Abschluß bilden die Amide der Essigsäure. In jedem der drei ersten Abschnitte sind die halogenfreien Verbindungen (R = Kohlenwasserstoffrest) vorangestellt, die übrigen reihen sich in dem Maße, als 1 R oder 2 R durch Halogen ersetzt werden, an. Den Schluß (Abschnitt V) bildet die Beschreibung einiger Versuche, die wir mit Carbonsäurechloriden und PCl_5 ausgeführt haben.

I. Amide von Säuren $R_3C—CO_2H$.

Wie bei den Versuchen mit freiem Brom, haben wir, um das Material ein wenig zu variieren, an Stelle der Pivalinsäure $(CH_3)_3C.CO_2H$ und analoger Säuren mit offenem Bau, die *Campholsäure* (1) und die *Fenchelsäure* (2) benutzt, die



1



2

beide nicht allzu schwer zugänglich sind und den großen Vorteil boten, daß sie uns die Widerstandskraft einer cyk-

Digitized by Google

lischen Kohlenstoffkette mit CH_2- und CH-Gruppen gegen überschüssiges Phosphorpentachlorid zu prüfen erlaubten — eine Frage, die für das in der Einleitung gestreifte Verhalten der Naphtensäurenamide von Wichtigkeit war. Es zeigte sich, daß beide Säuren in ihrem außerhalb des Carboxyls liegendem Molekülteil gegen PCl_5 völlig resistent sind. — Das *Methylamid* der Campholsäure[1]) $C_9H_{17}CONHCH_3$ gewinnt man aus dem Säurechlorid und Methylamin in ätherischer Lösung als sehr zähes, farbloses unter 16,5 mm bei 150—152° siedendes Öl, das bei starkem Abkühlen langsam krystallisiert.

0,1120 g Subst.: 7,4 ccm N (23°, 754 mm).

$C_{19}H_{21}ON$ Ber. N 7,65 Gef. N 7,55.

Mit 1 Mol. PCl_5 in Benzollösung setzt es sich[2]) bei gelindem Anwärmen sehr schnell um und beim Fraktionieren der klaren gelblich gefärbten Flüssigkeit im Vakuum geht, nachdem das Benzol und das Phosphoroxychlorid sich verflüchtigt haben, bei 125—127° (15 mm) unzersetzt in quantitativer Ausbeute das *Imidchlorid* $C_9H_{17}C(Cl):NCH_3$ als farbloses, etwas leichter bewegliches Öl über.

0,1392 g Subst.: 6,79 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_{11}H_{20}NCl$ Ber. Cl 17,59 Gef. Cl 17,30.

Setzt man Campholsäuremethylamid in Gegenwart von wenig Benzol mit 2 Mol. PCl_5, oder das Imidchlorid mit 1 Mol. PCl_5 um, so findet nach kurzer Zeit auch die Bildung einer völlig homogenen Flüssigkeit statt, aber Phosphortrichlorid ist auch nach längerem Erwärmen nicht nachweisbar; destilliert man, so verflüchtigt sich das vorhin beschriebene Imidchlorid, während gleichzeitig im Destillierkolben die Abscheidung des Phosphorpentachlorids beginnt, das schließlich in reiner Form und der berechneten Menge zurückbleibt.

Ganz entsprechend dem Campholsäuremethylamid verhalten sich das *Äthylamid* und das *Anilid* der Fencholsäure. Das erstere ist samt

[1]) Bezüglich der Darstellung der Säure vgl. Rupe und Kloppenburg, Acta Helv. 2, 363 (1919).

[2]) Nach Versuchen von Herrn stud. O. Stein.

Digitized by Google

dem ihm entsprechenden Imidchlorid in der I. Mitteilung (a. a. O.) beschrieben worden. Das bereits von früher her bekannte Anilid (Schmelzp. 78°) liefert in Benzollösung mit 1 Mol. PCl_5 quantitativ das Imidchlorid $C_9H_{17}C(Cl):N.C_6H_5$ als farblose unter 11 mm bei 165° siedende Flüssigkeit.

0,1333 g Subst.: 0,0705 g AgCl.

$C_{16}H_{22}NCl$ Ber. Cl 13,5 Gef. Cl 13,1.

Beide Imidchloride können mit PCl_5 ohne eine Veränderung zu erleiden, erwärmt werden; destilliert man, so verflüchtigt sich das Äthylimidchlorid in reiner Form, mit dem höhersiedenden Phenylimidchlorid geht auch etwas unverbrauchtes Phosphorpentachlorid über.

Das *Äthylamid* der *α-Chlorisobuttersäure* $(CH_3)_2CCl.CONHC_2H_5$ hatte seinerzeit mit 1 Mol. PCl_5 völlig glatt das Imidchlorid $(CH_3)_2CCl—C(Cl):NC_2H_5$ geliefert. Verwendet man 2 Mol. PCl_5 so geht dieses in Gegenwart von etwas Benzol beim Erwärmen bis zum Sieden restlos in Lösung, scheidet sich aber beim Abkühlen zum Teil wieder ab. Auch nach längerem Kochen bleibt die Hälfte des Phosphorpentachlorids unangegriffen und das Imidchlorid kann durch Destillation rein gefaßt werden.

Als Säure vom Typus $R_3C.CO_2H$, in welcher sich an dem zentralen Kohlenstoff 2 Halogenatome befinden, wählten wir die *α,α'-Dichlorpropionsäure*, die wir zuerst nach Beckurts und Otto[1]) aus Brenztraubensäure darstellten; sie wurde in das Chlorid und dieses mit Äthylamin in das Äthylamid $CH_3CCl_2CONHC_2H_5$ verwandelt. Identisch damit und bedeutend leichter zugänglich ist das Produkt der Einwirkung von 3 Molekülen PCl_5 auf Propionyläthylamid (vgl. Abschnitt III). Das gechlorte Amid ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Holzgeist bei 51—52°.

0,0878 g Subst.: 0,1483 g AgCl.

$C_5H_9ONCl_2$ Ber. 41,72 Gef. Cl 41,79.

Mit einem Molekül PCl_5 findet sehr schnelle Umsetzung statt und wenn man im Vakuum destilliert, so geht unter 17 mm ohne einen wesentlichen Rückstand zu hinterlassen bei 60—67° (Hauptmenge 66—67°) das *Imidchlorid*

[1]) B. 11, 386 (1878).

Digitized by Google

$CH_3CCl_2C(Cl):NC_2H_5$ als leichtbewegliche Flüssigkeit von stechendem Geruch über.

0,1575 g Subst.: 0,3578 g AgCl.

$C_5H_8NCl_3$ Ber. Cl 56,45 Gef. Cl 56,20.

Beim Erwärmen mit Wasser regeneriert das Imidchlorid das gechlorte Äthylamid, das beim Abkühlen schnell erstarrt; beim Zusammenbringen mit 1 Mol. PCl_5 in wenig Benzol löst es dieses auf dem Wasserbade schnell auf, ändert sich aber, auch wenn das Erwärmen länger fortgesetzt wird, nicht merklich: durch Eingießen in Wasser wird das reine Dichloramid vom Schmelzp. 51° erhalten.

II. Amide von Säuren $R_2CH—CO_2H$.

Von den diesem Typus angehörenden Säuren untersuchten wir: 1. die *Isobuttersäure* und *Hexahydrobenzoesäure*, 2. die *α-Chlorpropionsäure* und *α-Brompropionsäure* und 3. die *Dichloressigsäure*.

Das Äthylamid der *Isobuttersäure* $(CH_3)_2CHCONHC_2H_5$ vom Schmelzp. 68° [1]) löst, nachdem es mit der 2—3 fachen Menge Benzol versetzt worden ist, bei kurzem (etwa 10 Minuten langem) Erwärmen auf dem Wasserbade 2 Mol. PCl_5 restlos unter HCl-Entwicklung auf; in Reaktion tritt jedoch nur 1 Mol. PCl_5 unter Bildung des Imidchlorids $(CH_3)_2CHC(Cl):NC_2H_5$; denn wenn man mit Wasser zersetzt, wird restlos das Ausgangsamid zurückgebildet. Erst wenn man das Erwärmen nicht unter 30 Minuten fortsetzt, oder besser das Benzol zum größeren Teil abdestilliert und die Flüssigkeit dann einige Minuten unter Rückfluß zum Sieden erhitzt, erhält man beim Fraktionieren, nachdem ein aus PCl_3 und $POCl_3$ bestehender Vorlauf übergegangen ist, um 160° in der berechneten Menge das kürzlich (a. a. O.) beschriebene gechlorte Imidchlorid $(CH_3)_2CCl.C(Cl):NC_2H_5$, das weiterhin zu dem bekannten gechlorten Amid $(CH_3)_2CCl.CONHC_2H_5$ verseift wurde. — Ganz analog verhält sich das Anilid der Isobuttersäure $(CH_3)_2CHCONHC_6H_5$, das in der berechneten Menge das unter 15 mm bei 115—117° siedende gechlorte Imidchlorid $(CH_3)_2CCl—C(Cl):NC_6H_5$, ein schwach gefärbtes, ziemlich zähes Öl lieferte.

0,1169 g Subst: 0,1542 g AgCl.

$C_{10}H_{11}NCl_2$ Ber. Cl 32,82 Gef. Cl 32,63.

Bei kurzem Erwärmen mit Wasser und Abkühlen erstarrt das Öl, schmilzt dann bei 68° und erweist sich identisch mit dem von

[1]) Vgl. B. 60, 92 (1927).

Digitized by Google

Bischoff und Walden[1]) aus α-Oxyisobutyranilid dargestelltem α-Chlorisobutyranilid $(CH_3)_2CCl.CONHC_6H_5$.

Das Äthylamid der *Hexahydrobenzoesäure* $(CH_2)_5 > CH—CONHC_2H_5$, das wir in der üblichen Weise aus dem Säurechlorid und Äthylamin in ätherischer Lösung gewannen, ist fest, leicht löslich in Benzol, etwas weniger in Äther, noch weniger in Petroläther und schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Benzol–Petroläther bei 95°.

0,1110 g Subst.: 8,9 ccm N (20°, 757 mm).

$C_9H_{17}ON$ Ber. N 9,03 Gef. N 9,30.

Mit 2 Mol. PCl_5 in Gegenwart von etwas Benzol findet bei 20 Minuten langem Erwärmen auf dem Wasserbad die Bildung einer klaren Flüssigkeit statt; fraktioniert man, so verflüchtigt sich unter 13 mm bei 96—105° (Hauptmenge 102°) in quantitativer Ausbeute eine farblose Flüssigkeit, die das fast reine gechlorte Imidchlorid $(CH_2)_5 > CCl—C(Cl) = NC_2H_5$ darstellt, aber noch etwas zu wenig Chlor enthält. Man wendet daher zweckmäßig ein wenig mehr als 2 Mol. PCl_5 an, muß aber auf die Analyse des Imidchlorids verzichten, da dann etwas PCl_5 mit der Flüssigkeit übersublimiert. Gießt man nun in Wasser, erwärmt 15 Minuten auf 100°, äthert das beim Erkalten nicht erstarrende Öl aus und destilliert, so geht es unter 13 mm konstant bei 131—132° wasserhell über, erstarrt nach kurzer Zeit vollständig, schmilzt scharf bei 53° und erweist sich als das reine Äthylamid der α-Chlorhexahydrobenzoesäure $(CH_2)_5 > CCl—CONHC_2H_5$.

0,1498 g Subst.: 0,1146 g AgCl.

$C_9H_{16}ONCl$ Ber. Cl 18,70 Gef. Cl 18,91.

Die *α-Chlorhexahydrobenzoesäure* selber — aus dem Amid durch 3stündiges Erwärmen mit konz. HCl auf 120° gewonnen — destilliert unter 13 mm bei 138—140° als farbloses, ziemlich dickes, in Wasser nur wenig lösliches Öl.

0,1214 g Subst.: 0,1062 g AgCl.

$C_7H_{11}O_2Cl$ Ber. Cl 21,82 Gef. Cl 21,64.

[1]) A. 279, 114 (1894).

Digitized by Google

Sie wurde zur Charakterisierung mit Thionylchlorid in das unter 13 mm bei 83—85° als farblose Flüssigkeit siedende *Säurechlorid* verwandelt und dieses mit konz. wäßrigem Ammoniak in das in Wasser kaum lösliche *Amid* übergeführt, das nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Holzgeist den Schmelzp. 110° zeigte.

0,1070 g Subst.: 8,1 ccm N (15°, 766 mm).

$C_7H_{13}ONCl$ Ber. N 8,70 Gef. N 9,04.

Von der *α-Brompropionsäure* $CH_3CHBr.CO_2H$ gelangten das Äthylamid $CH_3CHBrCONHC_2H_5$[1]) und das Phenyläthylamid $CH_3CHBr.CONHCH_2CH_2C_6H_5$, von der *α-Chlorpropionsäure* das Anilid $CH_3CHCl.CONHC_6H_5$ zur Untersuchung. Besonders einfach gestaltete sich die Umsetzung zwischen $CH_3CHBrCONHC_2H_5$ (1 Mol) und Phosphorpentabromid (2 Mol) und die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes. Bei Gegenwart von etwas Benzol verflüssigt sich das Gemisch, wenn man es auf etwa 75° erwärmt, indem Bromwasserstoff entweicht und zugleich auch etwas Bromdampf auftritt, zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Nach halbstündigem Erwärmen wurde die Hauptmenge des Benzols bei gewöhnlichem Druck abdestilliert und dann die Destillation im Vakuum fortgesetzt, wobei zwischen 60° und 98° (16 mm), fast keinen Rückstand hinterlassend, ein Gemisch von PBr_3, $POBr_3$ und $CH_3CBr_2C(Br):NC_2H_5$ übergeht. Beim Eingießen in Eiswasser und nachfolgendem $^3/_4$ stündigem Erwärmen auf kochendem Wasserbade resultiert ein beim Erkalten fast restlos erstarrendes Öl, das bei 53—61°, nach dem Umkrystallisieren aus Ligroin bei 60—61° schmilzt und sich als das kürzlich (a. a. O.) beschriebene α,α'-Dibrompropionyläthylamid $CH_3.CBr_2CONHC_2H_5$ erweist. Um zur Dibrompropionsäure selber, die man bisher nur durch langwierige, erschöpfende Bromierung der Propionsäure gewonnen hat, zu kommen, genügt es, das Amid mit rauchender BrH einige Stunden auf 115° zu erwärmen, das Verseifungsprodukt auszuäthern und zu fraktionieren: es siedet unter 15 mm bei 107°, erstarrt leicht und zeigt den für die Dibrompropionsäure bekannten Schmelzp. 61°.

Setzt man α-Brompropionyläthylamid statt mit PBr_5 mit PCl_5 (2 Mol) unter ähnlichen Bedingungen um, und fraktioniert, nachdem Benzol und Phosphoroxychlorid bei gewöhnlichem Druck bis 120° abdestilliert worden sind, im Vakuum, so erhält man unter 15 mm ein nicht völlig scharf (72—86°) siedendes Destillat, das zwar die für $CH_3C(Br.Cl)C(Cl):NC_2H_5$ zu erwartende Zusammensetzung besitzt,

0,1486 g Subst.: 18,97 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny),

$C_5H_8NCl_2Br$ Ber. $^n/_{10}$-$AgNO_3$ 19,10,

[1]) Vgl. B. 60, 92 (1927).

Digitized by Google

aber, wie es scheint, neben dem Chlorbrom-imidchlorid noch als Beimengungen die durch partiellen Austausch von Cl gegen Br und von Br gegen Cl entstehenden Verbindungen enthält: denn das durch Wasserbehandlung entstehende Chlorbromäthylamid läßt sich nicht einheitlich und scharf schmelzend gewinnen. Wenn man aber nur die um 75° siedende Hauptfraktion zur Hydrolyse verwendet — man behandelt erst mit Eiswasser, und erwärmt dann 20 Minuten auf 80° —, so erstarrt das Öl sehr schnell zu einer recht einheitlich (50—51°) schmelzenden Krystallmasse, deren Schmelzpunkt sich durch Umlösen aus Ligroin nur noch wenig (auf 54°) erhöht.

0,1520 g Subst.: 0,2370 g AgCl + AgBr.

$C_5H_9ONClBr$ Ber. AgCl + AgBr 0,2402.

Das α,α'-Chlorbrompropionyläthylamid siedet unter 16 mm im wesentlichen bei 105°, erleidet aber dabei eine geringe Halogenwasserstoffabspaltung und erstarrt auch nach längerem Abkühlen nicht restlos. Erwärmt man es mit rauchender HCl oder HBr mehrere Stunden auf 115—120°, äthert die hellbraunen Flüssigkeiten aus und fraktioniert, so erhält man in beiden Fällen uneinheitlich siedende organische Säuregemische, die, wie in der Einleitung erwähnt, durch Verdrängung des Broms durch Chlor bzw. des Chlors durch Brom in der α,α'-Chlorbrompropionsäure zustande kommen und uns weder in dem einen noch in dem anderen Fall erlaubt haben, in erheblicherer Menge die ganz reine Chlorbromsäure herauszuarbeiten. Verwendet man äquimolekulare Mengen von HCl und HBr, so ist das Produkt zwar auch nicht einheitlich — es siedet unter 14 mm von 98° bis 110° (wobei die letzten Tropfen zu Dibrompropionsäure erstarren), aber der um 101° siedende Hauptteil scheint die reine Chlorbromverbindung darzustellen.

0,1412 g Subst.: 0,2479 g AgCl + AgBr.

$C_3H_4O_2ClBr$ Ber. AgCl + AgBr 0,2492.

Die Säure, die einen scharfen sauren Geruch besitzt, konnten wir nicht krystallisiert erhalten. Ihre Dichte ($d_4^{23,5}$) bestimmten wir zu 1,694, während die Dichlorpropionsäure (vgl. Abschnitt III) $d_4^{22,3}$ gleich 1,389 zeigt. Wie leicht beweglich die Bromatome in der neuen Verbindung, die wir gleich anderen auf analogem Wege zu erwartenden Chlorbromsäuren noch eingehend untersuchen wollen, sind, geht aus dem Verhalten gegen Phosphorpentachlorid hervor: setzt man es damit ohne jede Temperaturerhöhung um und gießt in eiskaltes wäßriges Ammoniak, so wird reines, bei 116° schmelzendes α,α'-Dichlorpropionylamid (vgl. Abschnitt III) ausgefällt, so daß selbst unter diesen Bedingungen das Brom restlos gegen Chlor ausgetauscht wird.

α-Brompropionyl-phenyläthylamin $CH_3CHBrCO—NHCH_2CH_2C_6H_5$, das wir für auf anderem Gebiete liegende Versuche kürzlich dargestellt

Digitized by Google

haben[1]), scheint mit PCl_5 einheitlicher als das Äthylamid zu reagieren, denn nach der Umsetzung mit 2 Mol. in wenig Benzol geht beim Destillieren das Chlorbromimidchlorid $CH_3C(Br.Cl)C(Cl):NCH_2CH_2C_6H_5$ recht einheitlich unter 11 cm bei 164—167° als farblose, etwas stechend riechende Flüssigkeit über.

0,1529 g Subst: 0,2332 g AgCl + AgBr.

$C_{11}H_{13}NClBr$ Ber. AgCl + AgBr 0,2348.

Sie ist allerdings wenig haltbar und färbt sich allmählich beim Stehen braun. Durch Erwärmen mit Wasser wird aus ihr quantitativ das feste, nach dem Umkrystallisieren aus wäßrigem Methylalkohol bei 78° schmelzende Phenyläthylamid der Chlorbrompropionsäure

$$CH_3C(Cl,Br)CONHCH_2CH_2C_6H_5$$

gebildet.

0,2170 g Subst.: 0,3622 g CO_2, 0,0922 g H_2O.

$C_{11}H_{13}ONClBr$	Ber. C 45,44	H 4,51
	Gef. „ 45,52	„ 4,76.

Im Gegensatz zur Einwirkung von PBr_5 auf Brompropionyläthylamid und einige in folgenden Abschnitten erwähnte, sich von *aliphatischen* Aminen ableitende Amide, findet seine Einwirkung auf α-Chlorpropionylanilid $CH_3CHCl-CONHC_6H_5$[2]) so statt, daß außer der Imidbromidbildung noch in umfangreicher Weise der Benzolkern bromiert wird. Nachdem in Gegenwart von etwas Benzol das Phosphorpentabromid sich in wenigen Minuten aufgelöst hatte, wurde 1 Stunde auf dem Wasserbad erwärmt, in Eiswasser gegossen, das Benzol unter schwachem Erwärmen verjagt, und der in quantitativer Ausbeute gebildete, unscharf schmelzende feste Körper aus Holzgeist umkrystallisiert. Dabei konnte mit 50 Proc. Ausbeute ein scharf bei 124° schmelzendes Amid von der Zusammensetzung des Chlorbrompropionylanilids $CH_3C(Cl,Br)CONHC_6H_5$ erhalten werden, das aber beim Verseifen in α-Chlorpropionsäure und p-Bromanilin zerfiel, und demnach das isomere $CH_3CHClCONHC_6H_4Br$ war. Der Rest der Reaktionsmasse stellte ein Gemisch mehrerer bromarmer und bromreicherer Verbindungen dar.

Im Gebiete der Dichloressigsäure begegnen wir zum erstenmal Verhältnissen, die deutlich zeigen, wie verhältnismäßig schwer *drei* Halogenatome benachbart zum Imidchloridkomplex fixiert werden, wenn im letzteren ein aromatischer Rest an den Stickstoff gebunden ist.[3]) Trichlor-

[1]) B. **60**, 354 (1927).

[2]) Vgl. die Darstellung A. **279**, 30 (1894).

[3]) Weitere Beispiele dafür finden sich in den Abschnitten III und IV.

Digitized by Google

acetäthylimidchlorid $Cl_3C.C(Cl):NC_2H_5$ entsteht noch verhältnismäßig schnell, wenn Dichloracetäthylamid

$$Cl_2CH.CONHC_2H_5$$

in wenig Benzol mit $2PCl_5$ vermischt und die bald gebildete klare Flüssigkeit am Rückflußkühler erhitzt und durch Destillation unter Atmosphärendruck von Benzol, PCl_3 und $POCl_3$ befreit wird. Der Rückstand erweist sich frei von PCl_5, siedet unter 13 mm bei 64—66° und stellt das fast analysenreine Imidchlorid $Cl_3C-C(Cl):NC_2H_5$ dar. Erwärmt man es mit Wasser, so resultiert das feste, reine, nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 74° schmelzende Trichloracetäthylamid $Cl_3C.CONHC_2H_5$. Geht man nun vom Äthylamid der Dichloressigsäure zu deren Anilid oder p-Toluidid über, so wächst die Schwierigkeit, mit der das letzte Wasserstoffatom durch Chlor ersetzt wird, bedeutend. Dichloracetanilid, Benzol und PCl_5 (2 Mol) liefern nach halbstündigem Erwärmen auf dem Wasserbade, beim fraktionierten Destillieren ein von übersublimiertem Phosphorpentachlorid durchsetztes, unter 12 mm bei etwa 130° siedendes Öl, das sich durch seine Hydrolyse zum Ausgangsamid im wesentlichen als das Dichloracetphenylimidchlorid $Cl_2CHC(Cl):NC_6H_5$ erweist[1]); auch bei dreistündigem Erwärmen auf dem Wasserbade fällt das Resultat nicht wesentlich anders aus. Erst wenn man nach dem Abdestillieren des Benzols und Phosphoroxychlorids den Rückstand einige Zeit zum schwachen Sieden erhitzt, wobei die Temperatur nicht unter 140° betragen darf, wird das zweite Mol. PCl_5 verbraucht: man erhält ein der Hauptsache nach unter 14 mm bei 136—138° siedendes Destillat, das beim Abkühlen fast restlos erstarrt, nach dem Abpressen auf Ton bei 35—37° schmilzt und das gesuchte Trichloracetphenylimidchlorid $Cl_3C.C(Cl):NC_6H_5$ darstellt:

0,1431 g Subst.: 0,3192 g AgCl.

$C_8H_5NCl_4$ Ber. Cl 55,22 Gef. Cl. 53,18.

[1]) Das ganz reine Produkt erhält man aus 1 Mol. Amid und 1 Mol. PCl_5; es siedet unter 14 mm bei 127—129° (Ber. Cl 47,83 Gef. Cl 47,82).

Digitized by Google

Die Verbindung wird von Wasser nur schwer hydrolysiert; am besten erwärmt man sie kurze Zeit mit wäßrigem Methylalkohol und erhält so das bei 93° schmelzende bereits bekannte Trichloracetanilid, das sich am besten durch einmaliges Überdestillieren im Vakuum reinigen läßt (Siedepunkt 168—170° unter 13 mm).

Ganz analog liegen die Verhältnisse beim Dichloracet-p-toluidid. Mit 1 Mol. PCl_5 erhält man glatt das Imidchlorid

$$Cl_2CH.C(Cl) = NC_6H_4CH_3,$$

das unter 15 ccm unzersetzt bei 145° siedet, beim Abkühlen leicht zu einer farblosen Krystallmasse erstarrt und dann bei 52° schmilzt.

0,1578 g Subst.: 0,2859 g AgCl.

$C_9H_8NCl_3$ Ber. Cl 44,98 Gef. Cl 44,82.

Auch mit $2PCl_5$ erhält man im wesentlichen diese Verbindung, wenn man die Reaktion sich bei Wasserbadtemperatur abspielen läßt und die Dauer auf $^3/_4$ Stunden bemißt. Erst wenn man 5stündiges Erwärmen anwendet, oder mit der Temperatur über 100° hinausgeht, enthält die Reaktionsmasse kaum noch PCl_5; das gebildete Produkt siedet fast restlos bei 155—157° als hellgelb gefärbtes Öl, erstarrt leicht beim Erkalten, schmilzt bei 64—65° und erweist sich als das gesuchte Trichlorimidchlorid $Cl_3C-C(Cl):NC_6H_2CH_3$.

0,1474 g Subst.: 0,3100 g AgCl.

$C_9H_7NCl_2$ Ber. Cl 52,35 Gef. 52,03 Cl.

Auch hier findet die Verseifung zum Trichloracet-p-toluidid nur schwierig statt; für das Toluidid, das wir zum Vergleich aus Trichloracetylchlorid und p-Toluidin darstellten, und das sich auch unzersetzt destillieren läßt (Siedep. 180—182° unter 13 mm) fanden wir in beiden Fällen den Schmelzp. 111°, während die bisherigen Beobachter 79 bis 80°, bzw. 102° angeben.

Anhangsweise möchten wir bemerken, daß die Umsetzung des Dichloracetanilids mit 2 Mol. PBr_5 viel energischer als mit 2 PCl_5 erfolgt, daß dabei aber — entsprechend dem Versuch auf S. 131 — 1 Mol. PBr_5 fast restlos zur Bromierung des Anilinrestes verbraucht wird. Das unter 14 mm um 160° herum siedende Reaktionsprodukt lieferte nach dem Zersetzen mit Wasser einen festen, nach dem Umkrystallisieren aus CH_3OH bei 146—149° schmelzenden Stoff von der Zusammensetzung $C_8H_6ONCl_2Br$, das infolge seiner Verseifung zu Dichloressigsäure und p-Bromanilin das Bromanilid $Cl_2CHCO-NHC_6H_4Br$ sein muß.

III. Amide von Säuren $RCH_2.CO_2H$.

Von den diesem Typus angehörenden Säuren haben wir neben Chlor- und Bromessigsäure eine größere Anzahl von

Digitized by Google

halogenfreien aliphatischen, fettaromatischen und hydroaromatischen Verbindungen untersucht, um die hier ein besonderes Interesse bietenden Verhältnisse an möglichst zahlreichen Beispielen zu klären.

1. Propionsäure.

Sowohl das Äthylamid als auch das Anilid der Propionsäure gestatten mit 3 PCl_5 eine glatte Einführung von zwei Chloratomen in das Säuremolekül, während die Einführung eines Atoms mit 2 PCl_5 sich nicht einheitlich bewerkstelligen läßt.

Dichlorpropionyläthylimidchlorid, $CH_3CCl_2C(Cl) : NC_2H_5$, bildet sich schon bei 10 Minuten langem Erwärmen des Propionyläthylamins mit 3 Mol. PCl_5 und etwas Benzol und stellt eine wasserhelle, unter 17 mm bei 66—67° siedende Flüssigkeit dar; sie erweist sich identisch mit dem aus α,α-Dichlorpropionyläthylamid und 1 Mol. PCl_5 erhältlichen, auf S. 126 beschriebenen Stoff dar und wird von warmem Wasser leicht zum zweifach gechlorten Amid vom Schmelzpunkt 51° verseift.

Zur Darstellung des Dichlorpropionyl-phenylimidchlorids aus $CH_3CH_2CONHC_6H_5$ erwärmt man dieses etwas mehr als $^1/_2$ Stunde mit PCl_5 und wendet zweckmäßig einen ganz kleinen Überschuß (5 Proc.) davon an: unter diesen Bedingungen entsteht das Imidchlorid quantitativ als ganz schwach gefärbte Flüssigkeit vom Siedep. 128—130° unter 14 mm.

0,1593 g Subst.: 20,18 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_9H_8NCl_3$ Ber. Cl 45,00 Gef. Cl 44,92.

Die Verseifung zum *Dichlorpropionylanilid* verläuft wesentlich langsamer als bei der Äthylverbinduug und verlangt mehrstündiges Erwärmen auf dem Wasserbade. Das Anilid ist fest und schmilzt nach dem Umkrystallisieren bei 101°.

0,1311 g Subst.: 17,86 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_9H_9ONCl_2$ Ber. Cl 32,53 Gef. Cl 32,08.

Mit konz. HCl bei 140°, wobei man 5 Stunden er-

Digitized by Google

wärmen muß, wird die *Dichlorpropionsäure* gebildet, die nach erschöpfendem Ausäthern und Trocknen unter 14 mm bei 90—92° destilliert. $d_4^{22,8} = 1{,}389$.

0,1479 g Subst.: 20,62 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_3H_4O_2Cl_2$ Ber. Cl 49,61 Gef. Cl 49,44.

Sie erweist sich als nicht unbegrenzt haltbar, denn sie spaltet bei längerem Aufbewahren etwas HCl ab. Ihr in der üblichen Weise dargestellter *Äthylester* zeigte unter 53 mm den Siedep. 83—85°.

0,1728 g Subst.: 0,2915 g AgCl.

$C_5H_8O_2Cl_2$ Ber. Cl 41,48 Gef. Cl 41,73.

Das bereits auf S. 126 und 129 erwähnte Chlorid bildet sich in ganz normaler Weise; es zeigte unter 88—90 mm den Siedep. 68—73° und lieferte mit Ammoniak das a. a. O. schon angeführte *Amid*, das nach dem Umkrystallisieren aus Äther–Petroläther glänzende Blättchen vom Schmelzp. 117 bis 118° darstellte.

0,1021 g Subst.: 8,6 ccm N (23°, 755 mm).

$C_5H_5ONCl_2$ Ber. N 9,86 Gef. N 9,65.

Mit 2 Mol. PCl_5 umgesetztes Propionyläthylamid ergab ein unscharf von 50—65° (18 mm) siedendes Destillat, das nach der Behandlung mit Wasser und starkem Abkühlen teilweise erstarrte und durch gutes Abpressen die Isolierung einer kleinen Menge (25 Proc.) des Dichlorpropionyläthylamids, dagegen nicht des reinen Monochlorproduktes gestattete. Ganz ähnlich ergab das Propionylanilid mit 2 Mol. PCl_5 ein zwischen 115 und 128° siedendes Gemenge von Imidchloriden, aus dem durch Hydrolyse und mühsames Umkrystallisieren nur eine kleine Menge der Dichlor- und eine ebenso kleine Menge der reinen Monochlorverbindung $CH_3CHClCONHC_6H_5$ isoliert werden konnte.

2. *n-Buttersäure* $CH_3CH_2CH_2CO_2H$.

Wie bei der Propionsäure bildet sich auch in der Buttersäurereihe aus dem Äthylamid mit 3 Mol. PCl_5 sehr schnell und quantitativ das *Imidchlorid*

$$CH_3CH_2CCl_2C(Cl):NC_2H_5$$

als farblose, unter 14 ccm bei 72—75° siedende Flüssigkeit (Ber. 52,5 Cl Gef. 52,0 Cl) und wird ebenfalls durch Wasser zum Amid $CH_3CH_2CCl_2CONHC_2H_5$ verseift: dieses ist flüssig und siedet unter 14 mm bei 98—100°.

Digitized by Google

0,1615 g Subst.: 17,50 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_6H_{11}ONCl_2$ Ber. Cl 38,48 Gef. Cl 38,42.

Ganz entsprechend wiederum den Verhältnissen in der Propionsäurereihe muß das Butyranilid zur restlosen Umwandlung in das Imidchlorid mit PCl_5 (3 Mol) etwa 1 Stunde erwärmt werden: es siedet unter 13 mm bei 145—150°,

0,1509 g Subst: 18,28 ccm $n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_{10}H_{10}NCl_3$ Ber. Cl 42,47 Gef. Cl. 42,90.

und verlangt zur restlosen Verseifung zum *α,α'-Dichlorbutyranilid* $CH_3CH_2CCl_2CONHC_6H_5$ ein vielstündiges Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbade; das gechlorte Anilid krystallisiert nicht, läßt sich aber im Vakuum unzersetzt destillieren, und zwar geht es unter 16 mm zwischen 165 und 168° als ziemlich dicke, kaum gefärbte Flüssigkeit über.

0,1584 g Subst.: 14,12 $n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_{10}H_{11}ONCl_2$ Ber. Cl 30,58 Gef. Cl 31,00.

Die Ablösung des Anilinrestes mit HCl findet bei 140° statt. Die durch erschöpfendes Ausziehen mit Äther isolierte *α,α'-Dichlorbuttersäure* siedet nach einem kleinen Vorlauf unter 14 mm bei 107—110° und stellt eine angenehm aromatisch riechende, wasserhelle Flüssigkeit dar, die etwas unbeständiger als die Dichlorpropionsäure ist und schon nach wenigen Tagen eine Salzsäureabspaltung erkennen läßt.

0,1850 g Subst.: 0,2107 g CO_2, 0,0580 g H_2O.

$C_4H_6O_2Cl_2$ Ber. C 30,58 H 3,85

Gef. „ 31,05 „ 3,51.

Ihr *Äthylester* siedet unter 16 mm bei 71°, das *Chlorid* bei 48—50° und setzt sich mit Ammoniak zu dem bei 51° schmelzenden, aus Äther–Petroläther in glänzenden Blättchen krystallisierenden *Amid* $CH_3CH_2CCl_2CONH_2$ um.

0,1200 g Subst.: 9,6 ccm N (27°, 755 mm).

$C_7H_7O_2NCl_2$ Ber. N 8,97 Gef. N 9,04.

Mit 2 Mol. PCl_5 entsteht sowohl aus dem Äthyl- als auch aus dem Phenylamid der Buttersäure ein in ziemlich weiten Grenzen siedendes Gemisch von Imidchloriden.

Digitized by Google

3. *Palmitinsäure.*

Das Palmitinsäureanilid ist bereits längere Zeit bekannt; das noch unbekannte *Äthylamid*, ist in kaltem Äther schwer löslich und fällt daher, wenn man es aus dem Säurechlorid in ätherischer Lösung darstellt, zum größten Teil mit dem salzsauren Äthylamin zugleich aus. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 72°.

0,1012 g Subst.: 0,2820 CO_2, 0,1184 H_2O.

$C_{18}H_{17}ON$	Ber. C 76,24	H 13,12
	Gef. „ 76,00	„ 13,09.

Sowohl beim Äthyl- als auch beim Phenylamid hat es sich zweckmäßig erwiesen, um die durch zweifache Chlorsubstitution entstehenden Produkte glatt zu fassen, mit der Menge des Phosphorpentachlorids etwas über 3 Moleküle hinauszugehen und ohne Gegenwart von Benzol etwa 1 Stunde auf dem Wasserbade zu erwärmen. Die in der resultierenden gelblichen Flüssigkeit enthaltenen gechlorten Imidchloride sind beide nicht unzersetzt destillierbar; die Umwandlung in das zugehörige Amid geht bei der Phenylverbindung nicht besonders leicht und verlangt ein mehrmaliges Behandeln mit warmem Wasser bzw. verdünntem Alkohol, wobei aber — wie es scheint durch Hineinbeziehung der CCl_2-Gruppe in die Reaktion — ein etwas klebriges und erst durch längeres Abpressen auf Ton von öligen Beimengungen freies Produkt resultiert. Es schmilzt — nicht völlig scharf — bei 49—52°.

0,1442 g Subst.: 0,1028 AgCl.

$C_{32}H_{35}ONCl_2$	Ber. Cl 17,72	Gef. Cl 17,64.

Bei der Äthylverbindung genügt ein halbstündiges Erwärmen mit Wasser auf dem Wasserbad, um den Imidchloridkomplex glatt zu verseifen. Das gebildete Öl erstarrt beim Erkalten restlos zu einer schneeweißen Krystallmasse, die nach gutem Abpressen auf Ton bei 40—41° schmilzt und sofort analysenrein ist.

0,1515 g Subst.: 8,5 ccm $^n/_{10}$ $AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_{18}H_{35}ONCl_2$	Ber. Cl 20,14	Gef. Cl 19,90.

Die völlige Reindarstellung der *α, α'-Dichlorpalmitinsäure* bietet Schwierigkeiten: erhitzt man das Äthylamid mit konz. HCl in Rohr

Digitized by Google

auf 120—130°, so bleibt die Verseifung unvollständig; geht man auf 150—160° herauf, so scheint aus dem Molekül der Säure ganz ähnlich wie in den nachfolgenden Beispielen etwas Chlorwasserstoff auszutreten: bei 2 Versuchen erhielten wir, als wir 3 bzw. 4 Stunden erhitzt hatten, ein Öl, das nicht restlos beim Erkalten fest wurde und lange Zeit auf Ton abgepreßt werden mußte. Nach dem Aufnehmen in Äther und langsamen Verdunsten resultierte eine farblose bei 35—37° schmelzende, annähernd reine Krystallmasse, aber die Ausbeute ließ zu wünschen übrig. Wir werden die Säure nebst ihren Derivaten und Umwandlungsprodukten etwas später, nachdem wir ihre Darstellung verbessert haben werden, genauer beschreiben.

4. *Stearinsäure.*[1])

Das Phenylamid und das Äthylamid der Stearinsäure, von denen das letztere ähnliche Eigenschaften wie das Palmitinsäureäthylamid besitzt und bei 78° schmilzt (Ber. N 4,49, Gef. N 4,66) werden zweckmäßig mit PCl_5 auch ohne Lösungsmittel und unter Anwendung eines kleinen Überschusses an Phosphorpentachlorid umgesetzt (etwa 1 Stunde). Die Hydrolyse bei der Phenylverbindung erfolgt auch hier schwierig und liefert das zweifach gechlorte Anilid $CH_3(CH_2)_{15}CCl_2CONHC_6H_5$ in etwas klebriger Form. Durch Lösen in ganz wenig Äther und Abkühlen auf −10° erhält man die ganz reine Verbindung (Schmelzp. 54°).

0,1285 g Subst.: 0,0869 AgCl.

$C_{24}H_{39}ONCl_2$ Ber. Cl 16,56 Gef. Cl 16,73.

Leichter ist die Äthylverbindung zu fassen. Wenn man wie in der Palmitinsäurereihe verfährt, erhält man sie leicht fest und bei 45—49° schmelzend.

0,1194 g Subst.: 6,36 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$ (nach Baubigny).

$C_{20}H_{39}ONCl_2$ Ber. Cl 18,68 Gef. Cl 18,89.

Die Verseifung zur Dichlorstearinsäure bot ähnliche Schwierigkeiten, wie sie vorhin betont wurden und wir haben die Säure daher erst in kleiner Menge analysenrein (Schmelzp. 51—53°) gefaßt. Auf ihre Eigenschaften und Umwandlungen soll auch erst bei späterer Gelegenheit näher eingegangen werden.

---

[1]) Nach Versuchen von Herrn stud. A. Heymons.

Digitized by Google

5. *γ-Phenylbuttersäure.*

Das Äthylamid der γ-Phenylbuttersäure (aus dem Säurechlorid und Äthylamin) stellt ein unter 13 mm bei 190—192° siedendes Öl dar, das beim Abkühlen und Reiben schnell erstarrt und dann bei 36° schmilzt.

0,1114 g Subst.: 7 ccm N (15°, 766 mm).
$C_{12}H_{17}ON$ Ber. N 7,34 Gef. N 7,50.

Mit 3 Mol. PCl_5 in Gegenwart von wenig Benzol setzt es sich auf dem Wasserbade schnell um. Man verwendet zweckmäßig einen ganz kleinen Überschuß an Pentachlorid, erwärmt $^1/_2$ Stunde und destilliert direkt im Vakuum: dabei geht unter 16 mm bei 170—172° in fast der berechneten Menge ein gelbes Öl über, das nicht erstarrt und das nahezu reine Imidchlorid $C_6H_5(CH_2)_2CCl_2C(Cl):NC_2H_5$ darstellt (Ber. Cl 38,07, Gef. Cl 38,60). Halbstündiges Erwärmen mit Wasser unter häufigem Umschütteln läßt noch einen Teil des Imidchlorids unverändert, mehr wie dreistündiges Erwärmen greift in merklicher Weise auch die CCl_2-Gruppe an. Dagegen zeigt sich, daß $1^1/_2$-stündiges Erwärmen zur Bildung des fast einheitlichen *Amids* $C_6H_5(CH_2)_2CCl_2CONHC_2H_5$ führt. Dieses ist ölig, läßt sich aber unzersetzt destillieren und zwar liegt der Siedepunkt unter 12 mm bei 187—188°.

0,1112 g Subst.: 0,1198 AgCl.
$C_{12}H_{15}ONCl_2$ Ber. Cl 27,27 Gef. Cl 26,66.

Verseift man das Amid mit konzentrierter Salzsäure bei 150°, äthert den Rohrinhalt aus und verjagt den Äther, so hinterbleibt ein beim Erkalten zum größten Teil krystallinisch erstarrendes Öl. Man preßt gut auf Ton ab, zerreibt mit wenig eiskaltem Petroläther und erhält so mit etwa 40 Proc. Ausbeute die *α,α'-Dichlorphenylbuttersäure* $C_6H_5(CH_2)_2CCl_2.CO_2H$, die nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 90° schmilzt.

0,1120 g Subst.: 0,1360 AgCl.
$C_{10}H_{10}O_2Cl_2$ Ber. Cl 30,44 Gef. Cl 30,64.

Ein großer Teil der Säure ist noch in dem die Krystallmasse begleitenden Öl enthalten, doch konnten wir sie daraus durch Behandlung mit kaltem Petroläther nur zum Teil fassen. Im übrigen ist dieses Öl chlorärmer, verhält sich stark ungesättigt und dürfte zweifellos dem

Digitized by Google

schon bei den Palmitinsäureversuchen andeutungsweise, bei den im folgenden beschriebenen Phenylvaleriansäureversuchen sehr deutlich zutage tretenden Chlorwasserstoffaustritt aus der Dichlorverbindung seine Entstehung verdanken.

6. *δ-Phenylvaleriansäure.*

Auch das *Äthylamid* der Phenylvaleriansäure ist unzersetzt destillierbar, (Siedep. 200—202° unter 12 mm) erstarrt aber nicht und stellt ein schwach gelbliches dickes Öl dar.

0,1180 g Subst.: 7 ccm N (18°, 760 mm).
$C_{13}H_{19}ON$ Ber. N 6,84 Gef. N 6,95.

Das mit 3 PCl_5 (+ 5 Proc. Überschuß) entstehende Dichlorimidchlorid $C_6H_5(CH_2)_3CCl_2C(Cl):NC_2H_5$ bildet sich auch in quantitativer Ausbeute, siedet unter 12 mm der Hauptsache nach bei 178° als scharfriechendes farbloses Öl, und wird durch $1^1/_2$-stündiges Erwärmen mit Wasser zu dem flüssigen *Amid* $C_6H_5(CH_2)_3CCl_2CONHC_2H_5$ hydrolysiert. Auch dieses läßt sich im Vakuum unzersetzt destillieren (Siedepunkt 195° unter 12 mm), erstarrt restlos zu einer bei 53° schmelzenden Krystallmasse und erweist sich analysenrein.

0,1026 g Subst.: 0,1066 AgCl.
$C_{13}H_{17}ONCl_2$ Ber. Cl 25,85 Gef. Cl 25,71.

Erhitzt man es mit konz. HCl 5 Stunden auf 150°, ätherт das dicke Öl aus und befreit sorgfältig vom Äther, so hinterbleibt eine nicht festwerdende Säure, die dem analytischen Befund nach (Gef. Cl 18,17) nur zum geringen Teil aus der α,α'-Dichlorphenylvaleriansäure $C_6H_5(CH_2)_3CCl_2CO_2H$ (Ber. Cl 28,71) besteht und im wesentlichen wohl deren Chlorwasserstoffabspaltungsprodukt ($C_6H_5(CH_2)_2CH{=}CCl{-}CO_2H$) (Ber. Cl 16,85) darstellen dürfte; das Produkt verhält sich in der Tat stark ungesättigt, hat uns aber noch nicht erlaubt die darin in kleiner Menge enthaltene Dichlorsäure herauszuarbeiten: beim Destillieren — das meiste geht unter 1 mm bei 155—160° über — findet noch einmal geringe Chlorwasserstoffabspaltung statt. Um den Chlorwasserstoffaustritt hier und bei ähnlichen hochmolekularen zweifach gechlorten Amiden zu verhindern, wird es nötig sein, die Verseifungsbedingungen erheblich zu modifizieren.

7. *Cyclohexylessigsäure.*

Das Chlorid der vom Cyclohexanon aus zugänglichen Cyclohexylessigsäure[1]) setzt sich mit Äthylamin zu dem

[1]) Wallach, A. 353, 295 (1907).

Digitized by Google

festen *Äthylamid* um, das bei 72° schmilzt und unter 13 mm bei 163° siedet.

0,1262 g Subst.: 9,50 ccm N (20°, 748 mm).
$C_{10}H_{19}ON$ Ber. N 8,28 Gef. N 8,63.

Mit Phosphorpentachlorid (3,2 Mol) lieferte es das unter 16 mm bei 140—145° siedende fast reine Imidchlorid $(CH_2)_5 > CH—CCl_2—C(Cl):NC_2H_5$, das nach $1^1/_2$-stündigem Hydrolysieren mit Wasser in das beim Erkalten erstarrende, nach dem Umkrystallisieren aus Petroläther bei 93—94° schmelzende, gechlorte Amid $(CH)_5 > CH—CCl_2—CONHC_2H_5$ überging (Ber. Cl 29,83, Gef. Cl 30,48). Die Verseifung zur Säure ist hier, wenn man auch bei 150° mit konz. HCl arbeitet, mit einer viel geringeren Abspaltung von Chlorwasserstoff als im vorstehenden Beispiel verbunden: man erhält ein unter 12 mm um 155° siedendes farbloses zähes Öl, das annähernd den richtigen Chlorgehalt für die α,α-Dichlorcyclohexylessigsäure $(CH_2)_5 > CH.CCl_2CO_2H$ aufweist (Ber. Cl 33,61, Gef. Cl 31,8) und beim Stehen zum größten Teil erstarrt. Nach dem Abpressen auf Ton — der in den Ton gehende Teil ist ungesättigt und enthält nicht ganz 30 Proc. Chlor — erhält man die Säure, wenn man sie noch einmal aus Petroläther umkrystallisiert, analysenrein.

0,0936 g Subst.: 0,1260 AgCl.
$C_8H_{12}O_2Cl_2$ Ber. Cl 33,61 Gef. Cl 33,30.

8. *Chloressigsäure.*

Von den sich von der Chloressigsäure ableitenden Amiden liefert die Äthylverbindung $ClCH_2CONHC_2H_5$ ganz entsprechend dem Propionyl- und Butyryläthylamid mit 2 Molekülen PCl_5 bzw. PBr_5 uneinheitliche Gemische, mit 3 Molekülen dagegen die Produkte der einheitlichen α-Dihalogenierung. Beim Übergang vom Äthylamid zum Anilid, Benzylamid und Phenyläthylamid $ClCH_2CONHCH_2CH_2C_6H_5$ findet dagegen bereits mit $2PCl_5$ ein einheitlicher Monohalogenierungsprozeß statt.

Das aus Chloracetyläthylamid und $2\,PCl_5$ in der üblichen Weise gewonnene Imidchlorid siedet in weiten Grenzen und nicht ganz ohne Zersetzung und gibt nach der Behandlung

Digitized by Google

mit Wasser ein unter 11 ccm von 90—105° siedendes Amid von der Bruttozusammensetzung des Dichloracetäthylamids ($C_4H_7ONCl_2$ Ber. C 45,47, Gef. Cl 45,34), das aber nicht krystallisiert und nach dem Verseifen die Gegenwart von Monochlor-, Dichlor- und Trichloressigsäure erkennen läßt. Ganz ähnlich ist der Verlauf der Reaktion mit $2\,PBr_5$: aus dem Hydrolysenprodukt des Imidbromidgemisches konnte nur in ganz geringer Menge das bei 87° schmelzende *Äthylamid* der *Chlorbromessigsäure* $ClCHBr.CONHC_2H_5$ gewonnen werden. Verwendet man dagegen auf 1 Mol. Äthylamid 3 Mol. PCl_5, so entspricht der Reaktionsverlauf ganz dem sich zwischen $Cl_2CHCONHC_2H_5$ und $2\,PCl_5$ (vgl. S. 132) abspielenden: man bekommt im Endresultat ganz einheitliches Trichloracetäthylamid. Die Einwirkung von 2 Mol. PCl_5 auf *Chloracetanilid* ist, wie schon in der Einleitung erwähnt, vor längerer Zeit von Bischoff und Walden untersucht worden: sie erwärmten das Gemisch auf dem Wasserbade, gossen in eine Schale, ließen über Nacht stehen, wobei sich neben einer schmierigen Masse eine krystallisierte Substanz bildete, und isolierten diese — das Dichloracetanilid — durch Behandlung des Ganzen mit alkoholisch-wäßriger Salzsäure. Zu viel durchsichtigeren Verhältnissen gelangt man, wenn man Chloracetanilid mit 2 Mol. PCl_5 (ohne Benzol) auf dem Wasserbade zusammen schmilzt, dann noch 15 Minuten erwärmt und direkt im luftverdünnten Raum destilliert: nachdem PCl_3 und $POCl_3$ sich verflüchtigt haben, destilliert unter 30 mm bei 150—152°, unter 14 mm bei 128—129° in fast quantitativer Ausbeute das auf S. 132 beschriebene reine Dichloracetphenylimidchlorid, das durch Behandlung mit Wasser ebenso quantitativ das Dichloracetanilid liefert.

Ganz in derselben Weise (jedoch besser unter Zusatz von Benzol) kann Chloracetylbenzylamid $ClCH_2CONHCH_2C_2H_5$ mit $2\,PCl_5$ zum Imidchlorid umgesetzt werden, das beim ersten Destillieren unter 17 mm, nur einen geringfügigen Rückstand hinterlassend, bei 135—150°, beim nochmaligem Fraktionieren ziemlich konstant bei 144—147° (15 mm) als farbloses stechend riechendes Öl übergeht (Ausbeute 85 Proc.).

Digitized by Google

0,1578 g Subst.: 0,2880 g AgCl.
$C_9H_8NCl_3$ Ber. Cl 44,99 Gef. Cl 45,15.

Mit Wasser setzt es sich leicht zum bekannten Dichloracetbenzylamid um[1]), das nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol den Schmelzp. 95° — wie das Monochloracetbenzylamid — zeigte, mit diesem jedoch eine bedeutende Depression des Schmelzpunktes ergab.

Chloracetylphenyläthylamin $ClCH_2CONHCH_2CH_2C_6H_5$ liefert bei ganz analoger Behandlung das unter 17 mm bei 155—160° fast ohne Zersetzung siedende, farblose zweifach gechlorte Imidchlorid.

0,1398 g Subst.: 0,2372 g AgCl.
$C_{10}H_{10}NCl_3$ Ber. Cl 42,47 Gef. Cl 41,98.

Seine Behandlung mit Wasser führte zu dem bei 78° schmelzenden Amid.

0,1128 g Subst.: 0,1384 g AgCl.
$C_{10}H_{11}ONCl_2$ Ber. Cl 30,57 Gef. Cl 30,36.

Die Verseifung mit Salzsäure bei 130°, die wir gelegentlich ausführten, ergab neben β-Phenyläthylamin reine Dichloressigsäure.

Jedes der drei zuletzt genannten Chloracetamide erleidet mit *drei* Molekülen Chlorphosphor, wie zu erwarten, einen glatten Übergang in das betreffende Derivat der Trichloressigsäure. Das aus dem Anilid entstehende Produkt $Cl_3C.C(Cl):NC_6H_5$ vom Siedep. 135—138° (14 mm) und Schmelzp. 37° erwies sich vollkommen identisch mit dem auf S. 132 beschriebenen Imidchlorid. Die Benzylverbindung $Cl_3C—C(Cl):NCH_2C_6H_5$ siedet unter 11 ccm bei 148° bis 153°, ist hellgelb, leichtbeweglich, erstarrt nicht beim Abkühlen und besitzt einen viel weniger stechenden Geruch als das zweifach gechlorte Imidchlorid.

0,1152 g Subst.: 0,2424 g AgCl.
$C_9H_7NCl_2$ Ber. Cl 52,36 Gef. Cl 52,05.

Das entsprechende *Amid* schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus Holzgeist bei 90—91°.

0,1216 g Subst.: 0,2057 g AgCl.
$C_9H_8ONCl_3$ Ber. Cl 42,14 Gef. Cl 41,85.

[1]) Mannich u. Kuphal, Ar. **250**, 539 (1912).

Digitized by Google

Das *Trichloracet-phenyläthylimidchlorid* $Cl_3C-C(Cl):NCH_2CH_2C_6H_5$ zeigt unter 12 mm den Siedep. 160—170°, erleidet dabei aber eine deutliche Zersetzung. Das *Amid* schmilzt bei 112—113°.

0,0993 g Subst.: 0,1596 g AgCl.

$C_{10}H_{10}ONCl_3$ Ber. Cl 39,92 Gef. Cl 39,76.

Versucht man Chloracetanilid oder Benzylamid mit 2 oder 3 Molekülen Phosphorpentabromid umzusetzen, so läßt der äußere Verlauf der Reaktion und auch das Verhalten beim Destillieren keine Komplikationen vermuten; bei der Hydrolyse erhält man aber unscharf schmelzende Gemische von chlor- und bromhaltigen Amiden und bei der Verseifung resultieren Gemische von Aminen, deren aromatischer Kern eine mehr oder weniger weitgehende Bromierung erlitten hat; es ist uns trotz großen Arbeitsaufwandes nicht gelungen, den Reaktionsverlauf in der Richtung zu beeinflussen, daß nur der Säurerest der Bromierung anheimfällt und man eine vollständige Parallele zur Chlorphosphorreaktion bekommt.

9. Bromessigsäure.

Die von uns mit der Bromessigsäure ausgeführten Versuche ergänzen teils die im vorhergehenden Abschnitt mitgeteilten Beobachtungen über das Verhalten der Amide der Chloressigsäure, teils die auf S. 129, 130, 131 beschriebenen Chlor–Brom-Austauschreaktionen bei der Chlorbrompropionsäure und ihren Derivaten.

Bromacetyläthylamid — eine farblose Krystallmasse vom Schmelzp. 49° und starker Reizwirkung auf die Schleimhäute (Ber. Br 48,15, Gef. Br 48,36) — gibt mit 2 Mol. PBr_5, genau wie Chloracetyläthylamid mit 2 Mol. PCl_5, ein Imidbromidgemisch, das nach dem Behandeln mit Wasser sich in ein unscharf schmelzendes bromhaltiges Amid umwandelte. Durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnte in kleiner Menge ein bei etwa 96° schmelzendes Produkt gefaßt werden, das auf *Dibromacetäthylamid* leidlich stimmende Analysenwerte ergab.

Bromacetanilid mit 3 Molekülen PCl_5 erhitzt, lieferte ein auffallend niedrig (unter 11 ccm von 145—151°, der Hauptsache nach bis 147°) siedendes Imidchlorid, dessen Zusammensetzung darauf hinwies, daß es nur zum Teil aus $BrCCl_2.C(Cl):N.C_6H_5$, vorwiegend dagegen aus $Cl_3C.C(Cl):NC_6H_5$ bestand, d. h., daß wohl das Brom unter dem

Digitized by Google

Einfluß der Chlorphosphorverbindungen weitgehend ebenso durch Chlor ersetzt worden ist, wie das in dem Chlorid $CH_3.C(Br,Cl)COCl$ der Fall gewesen war.

Die Hydrolyse mit Wasser lieferte ein bei 80—90° schmelzendes, wenig Brom enthaltendes Amid, dessen Zusammensetzung im wesentlichen auch auf das Vorliegen von $Cl_3C.CONHC_6H_5$ hinwies.

Weniger umfangreich ist dieser Halogenaustausch, wenn man auf Bromacetanilid nur 2 Mol. PCl_5 einwirken läßt: beim Destillieren erhält man ein unter 14 mm ohne Rückstand bei 140—150° (Hauptmenge 145°) siedendes hellgelbes Öl, das bei der Analyse sehr nahe den auf $ClCHBr—C(Cl):NC_6H_5$ stimmenden Wert liefert.

0,1618 g Subst.: 0,2909 g AgCl + AgBr.

$C_8H_6NCl_2Br$ Ber. 0,2878 g AgCl + AgBr.

Läßt man Wasser einwirken, so wird ein bei 93—108° schmelzendes Amid gebildet, das durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Alkohol in einen geringen, unscharf unterhalb von 100° schmelzenden Teil und — als Hauptprodukt — schöne bei 119—120° schmelzende Blättchen, das Anilid der Chlorbromessigsäure $ClCHBr.CONHC_6H_5$, zerlegt werden kann.

0,1636 g Subst.: 0,2200 g AgCl + AgBr.

$C_8H_7ONClBr$ Ber. 0,2180 g AgCl + AgBr.

Verseift man das Anilid mit konz. Salzsäure, so wird im wesentlichen *Dichloressigsäure*, mit rauchender Bromwasserstoffsäure vorwiegend *Dibromessigsäure* gebildet, mit einem äquimolekularen Gemisch von HCl und HBr erhält man — wie beim Chlorbrompropionäthylamid — ein unter 15 ccm zwischen 90° und 110° siedendes Säuregemisch, dessen bei 99—101° siedender Hauptteil sich als fast reine Chlorbromessigsäure erwies, jedoch noch nicht ganz frei von Beimengungen war, so daß die Verbindung nicht krystallisiert erhalten werden konnte.

IV. Amide der Essigsäure.

Die mit den Amiden der Essigsäure erhaltenen Resultate dienten im wesentlichen zur Bestätigung der Ergebnisse, die durch die in den vorhergehenden Abschnitten beschriebenen Versuche erzielt worden waren; die Versuche betreffen die Einwirkung von 2, 3 und 4 Molekülen Phosphorpentachlorid auf Äthyl-, Phenyl- und Benzylacetamid.

Mit 2 Molekülen PCl_5 läßt sich aus keinem dieser Amide ein einheitlich siedendes Imidchlorid oder ein einheitliches gechlortes Amid erhalten: die Imidchloride zeigen (wegen der Gegenwart von Verbindungen wie $CH_3.C(Cl):NC_2H_5$ usw.)

Digitized by Google

beim Destillieren starke Zersetzungserscheinungen, die Amide schmelzen, da sie Gemische darstellen, sehr niedrig und vollkommen unscharf. Auch mit 3 Mol. PCl_5 wiederholen sich bei $CH_3CONHC_2H_5$ dieselben Erscheinungen. Acetanilid dagegen liefert im wesentlichen das schon früher auf S. 132 beschriebene unter 14 mm bei 128° siedende Dichloracetylphenylimidchlorid und Acetylbenzylamid fast restlos das entsprechende Homologe vom Siedep. 145°. Was endlich die Einwirkung von 4 Mol. PCl_5 betrifft, so konnte aus Acetäthylamid glatt und schnell (durch 20 Minuten langes Erwärmen in Gegenwart von etwas Benzol) das dreifach gechlorte Imidchlorid $Cl_3C.C(Cl):NC_2H_5$ vom Siedepunkt 64—66° unter 13 mm[1]) gewonnen werden und aus Acetanilid nicht ganz so schnell das feste bei 135—137° (13 mm) siedende, bei 37° schmelzende Produkt $Cl_3C.C(Cl):NC_6H_5$. Beim Acet-p-toluidid zeigte sich, daß der Ersatz aller 3 Wasserstoffatome im Essigsäurerest durch Chlor eine noch etwas längere Einwirkung von Phosphorpentachlorid verlangt; selbst nach 3stündigem Erwärmen ist das Produkt $Cl_3C.C(Cl):NC_6H_4CH_3$ noch etwas durch die Dichlorverbindung verunreinigt und wird am besten noch einmal mit einer kleinen Menge PCl_5 verschmolzen und im Vakuum überdestilliert.

V. Säurechloride und Phosphorpentachlorid.

Von den mit einer Anzahl von Säurechloriden und Phosphorpentachlorid ausgeführten Versuchen, welche übereinstimmend gezeigt haben, daß die Reaktion mit PCl_5 viel schwieriger als mit Imidchloriden erfolgt, und daß eine glatte Mono- bzw. Dichlorierung sich nicht durchführen läßt, möchten wir im folgenden bloß die auf die Methyläthylessigsäure, n-Buttersäure und Palmitinsäure bezüglichen Versuche ganz kurz schildern.[2])

Erwärmt man das Chlorid der *Methyläthylessigsäure* mit 1 Mol. PCl_5 zum Sieden — (man führt am besten diesen und die folgenden Versuche im Glycerinbad aus) —, so löst sich das Phosphorchlorid

[1]) Vgl. S. 132.

[2]) Sie sind von Herrn Dr. M. Kühn ausgeführt worden.

Digitized by Google

allmählich auf, krystallisiert aber, wenn man die Zeitdauer auf 1 Stunde beschränkt, beim Erkalten fast quantitativ aus. Nach 4 stündigem Erwärmen beträgt die auskrystallisierende Menge noch $^3/_4$ der angewandten, nach 14 stündigem noch $^1/_4$. Man arbeitet daher besser im zugeschmolzenem Rohr und steigert die Temperatur innerhalb einer Stunde auf 190°: dabei wird massenhaft HCl gebildet und das PCl_5 in PCl_3 verwandelt. Nach dem Erkalten der farblosen Flüssigkeit destilliert man das Phosphortrichlorid vorsichtig ab und bekommt als Rückstand eine Flüssigkeit, von der 90% von 135—155° (A) und 10% bis gegen 180° (B) destillieren. A verflüchtigt sich der Hauptsache nach bei 145° und stellt durch chlorreichere Verbindungen verunreinigtes Monochlor-methyl-äthylessigsäurechlorid — vermutlich $CH_3CCl(C_2H_5)COCl$ — dar (Ber. Cl 45,76 Gef. Cl 49,73); B zeigt keinen scharfen Siedepunkt und enthält etwas weniger Chlor als einem Dichlor-methyl-äthylessigsäurechlorid entspricht (Ber. Cl 56,16, Gef. Cl 53,70). Weder aus A noch aus B lassen sich vollkommen einheitliche Verbindungen isolieren.

n-Buttersäurechlorid liefert bei analoger Ausführung des Versuchs mit 2 Mol. PCl_5 (die Reaktion geht hier schon bei 160° nach kurzer Zeit zu Ende und liefert auch eine kaum gefärbte Flüssigkeit) neben der berechneten Menge Phosphortrichlorid ein von 100—160° siedendes Säurechloridgemisch, von dem der geringe bis 115° siedende Teil vorwiegend aus Buttersäurechlorid besteht und der um 150° siedende Hauptteil annähernd der Zusammensetzung eines Dichlorbuttersäurechlorids entspricht (Ber. Cl 60,63, Gef. Cl 57,34). Auch hier war es weder durch fortgesetzte fraktionierte Destillation der Säurechloride, noch der aus ihnen mit Wasser gebildeten Säuren möglich, einheitliche Verbindungen zu fassen.

Palmitinsäurechlorid $CH_3(CH)_{14}.COCl$ und 1 Mol. PCl_5 lieferten bei 160° ein unter 12 mm von 180—260° unter Hinterlassung eines kleinen Rückstandes siedendes Öl, dessen Fraktion 180—190° im wesentlichen Ausgangssäurechlorid war, während bereits in der nachfolgenden Fraktion (bis 200°) ein Gemisch von Mono- und Dichlorderivat vorlag. Mit 2 Mol PCl_5 wurde ein etwa die gleiche Menge Palmitinsäurechlorid enthaltendes Öl erhalten, dessen Hauptteil erst über 230° siedete, sich dabei etwas zersetzte und mehr als 3 Atome Chlor im Molekül enthielt, so daß die Reaktion hier offenbar unter den zu ihrer Durchführung notwendigen extremen Bedingungen nicht nur auf die Nachbarschaft zur COCl-Gruppe beschränkt bleibt, sondern das Molekül an verschiedenen Stellen angreift.

Digitized by Google

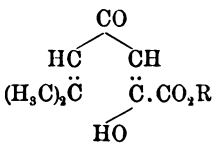
Über eine neue γ-Pyronsynthese;

von *W. Borsche* und *W. Peter.*

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingelaufen am 2. Januar 1927.)

Vor einiger Zeit hat Dieckmann[1]) nachgewiesen, daß die Isomerie der beiden von Claisen[2]) entdeckten Formen der Mesityl-oxyd-oxalester nicht auf Keto-enol-, sondern im Sinne der Formeln I und II auf Ketten-Ringtautomerie zurückzuführen ist:



Die α-Formen der Mesityloxyd-oxalester sind also als Enole mit offener Kette, die β-Formen, die keine Enolreaktionen geben, als ungesättigte cyclische Oxyde, als Abkömmlinge des Dihydro-γ-pyrons zu betrachten. Da nun der Übergang der ersteren in die letzteren sich außerordentlich leicht vollzieht, auf der anderen Seite die Verbindungen der γ-Pyrongruppe, von wenigen Ausnahmen abgesehen, synthetisch noch immer recht schwer zugänglich sind, haben wir versucht, *diesen Übergang auch bei anderen δ-ungesättigten α,γ-Diketocarbonsäureestern zu erreichen.* Die Enolformen derartiger Ester werden gewonnen, wenn man Styryl-methylketone, $Ar.CH:CH.CO.CH_3$, mit Oxalester durch Na-Äthylat kondensiert. Wir haben so außer dem „*Benzalaceton-oxalsäure-äthylester*" (III)

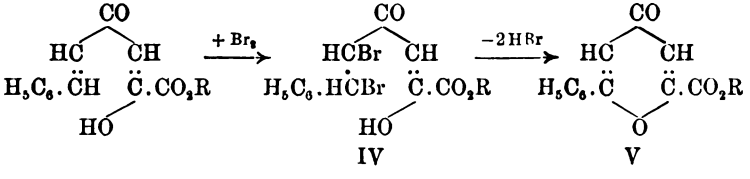
III $H_5C_6.CH:CH.CO.CH:C(OH).CO_2C_2H_5$

von Schiff und Gigli[3]) auch noch *Anisal-aceton-* und *Piperonyliden-aceton-oxalester* dargestellt, aber keinen von ihnen unter denselben Bedingungen wie die α-Mesityloxyd-

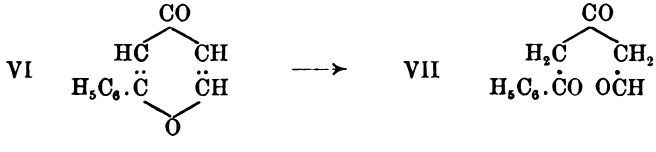
[1]) B. 53, 1772 (1920). [2]) A. 291, 111 (1896).
[3]) B. 31, 1308 (1898).

Digitized by Google

oxalester in das isomere Dihydro-γ-pyron umlagern können. Ob ihre Umwandlung in die β-Formen durch Addition und Herausnahme von Bromwasserstoff zu erreichen ist, bleibt noch zu untersuchen. Zunächst haben wir uns bemüht, *durch Anlagerung von Br_2 und Abspalten von 2 HBr vom Benzal-aceton-oxalester sogleich zum nichthydrierten γ-Pyron zu kommen*, und zwar mit Erfolg. Als wir *Benzalaceton-oxalester-dibromid* (IV) in alkoholischer Lösung vorsichtig mit Kaliumacetat erwärmten, erhielten wir reichlich *2-Phenyl-4-pyron-6-carbonsäure-äthylester* (V):



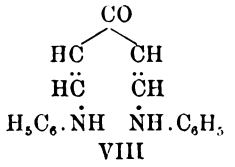
und daraus durch Verseifung und Destillation der Säure das bisher noch unbekannte *2-Phenyl-4-pyron* (VI). Es läßt sich wie das γ-Pyron selbst katalytisch zur *Tetrahydroverbindung* reduzieren, durch Eindampfen mit Ammoniak in *2-Phenyl-4-pyridon* verwandeln und durch Anilinacetat bzw. Na-Methylat zu Derivaten der zugehörigen Triketoverbindung, des *1-Phenyl-1,3,5-trioxo-pentans* (VII), aufspalten:



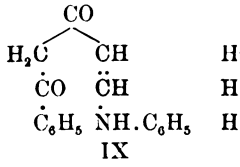
durch ersteres allerdings mit etwas anderem Endergebnis. γ-Pyron liefert nämlich mit einer Lösung von essigsaurem Anilin Bis-oxymethylen-aceton-dianilid (VIII)[1]), α-Phenyl-γ-pyron dagegen *1-Oxymethylen-3-benzoyl-aceton-monanilid* (IX), während durch Na-Methylat aus beiden Stoffen die entsprechenden *Oxymethylen-monomethyläther* X[2]) bzw. XI entstehen.

[1]) W. Borsche u. Iris Bonacker, B. 54, 2678 (1921).
[2]) Willstätter u. Pummerer, B. 38, 1461 (1905).

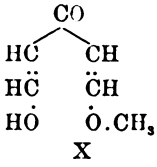
Digitized by Google



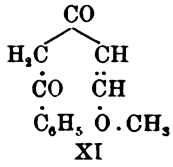
VIII



IX

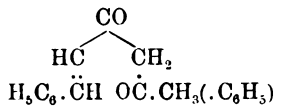


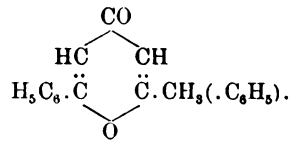
X



XI

Wir sind damit beschäftigt, auf gleiche Weise noch einige weitere α-arylierte γ-Pyrone zu gewinnen, und hoffen bald Näheres darüber berichten zu können. Heute möchten wir nur noch erwähnen, daß sich die neue Pyron-Synthese auch auf andere Verbindungen übertragen läßt, in denen die dafür wesentliche Atomgruppierung $.CH:CH.CO.CH_2.CO.$ vorkommt, z. B. auf die Cinnamoyl-acetone $Ar.CH:CH.CO.CH_2.CO.C\leftarrow$, für die Herr W. Rosenthal vor kurzem bei der synthetischen Bearbeitung der Kawawurzelbestandteile eine bequeme und ergiebige Darstellungsmethode aufgefunden hat. Wir haben uns nach seinen Angaben *Cinnamoyl-aceton* (XII) und *Cinnamoyl-acetophenon* (XII) bereitet und aus beiden Diketonen über die *Dibromide* hinweg erheblich leichter als auf den bisher dafür benutzten Wegen die betreffenden γ-Pyrone (XIII), *2-Methyl-6-phenyl-4-pyron* und *2,6-Diphenyl-4-pyron* gewonnen:

XII 

XIII 

Beschreibung der Versuche.

I. Ausgangsstoffe.

A. Benzalaceton-oxalsäure-äthylester [*Cinnamoyl-brenztraubensäure-äthylester*].

Die für unsere Versuche benutzten Präparate von Cinnamoylbrenztraubensäure-ester gewannen wir nach Ruhemann [1]) aus Benzalaceton und Äthyl-oxalat durch Kondensation mit alkoholfreiem Na-Äthylat. Ein geringer Überschuß von letzterem [9 g] wird in 150 ccm trocknem Äther aufgeschwemmt, auf 0° abgekühlt und unter kräftigem Turbinieren eine Lösung von 14,6 g Benzalaceton + 15 g Äthyloxalat

[1]) C. 1909, I, 1235.

Digitized by Google

in 50 ccm Äther anteilsweise hinzugefügt. Nach 12 Stunden zerlegt man die ausgeschiedene Na-Verbindung durch Zugabe von Eiswasser und verdünnter Salzsäure und reinigt durch Krystallisation aus Alkohol, aus dem der Ester in lebhaft gelben, bei 84° schmelzenden Nadeln krystallisiert. Die Ausbeute daran beträgt etwa 15 g.

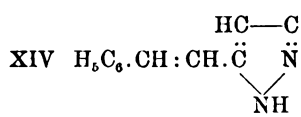
Wir[1]) haben den Ester zunächst durch längeres Erhitzen über seinen Schmelzpunkt (schließlich bis auf 200°) und dann durch Destillation unter vermindertem Druck (Siedep.$_4$ um 185°, Siedep.$_{17}$ um 205°) in das *cyclische Isomere* umzulagern versucht, ihn aber bei all diesen Versuchen unverändert zurückerhalten. Auch CO-Abspaltung war bei der Destillation nicht eingetreten. Die Schmelzen bzw. Destillate verflüssigten sich nach dem Erstarren für sich und mit dem Ausgangsmaterial gemischt bei 84° und gaben mit Eisenchlorid kräftige Enolreaktion (tief rotbraune Färbung).

Wir haben uns bei dieser Gelegenheit auch noch nach anderer Richtung etwas eingehender mit dem bisher trotz seiner Zugänglichkeit nur wenig untersuchten Cinnamoyl-brenztraubensäure-ester beschäftigt. So fanden wir, daß er in der 20fachen Menge Alkohol gelöst mit Cu-Acetat eine recht charakteristische *Cu-Verbindung* liefert, die aus Benzol in gelbgrünen Nadeln vom Schmelzp. 207—208° herauskommt.

0,0860 g Subst.: 0,1920 g CO_2, 0,0373 g H_2O.

$(C_{14}H_{13}O_4)_2Cu$	Ber.	C 60,67	H 4,73
	Gef.	„ 60,90	„ 4,84.

Mit Hydrazinhydrat vereinigt er sich in wenig Alkohol gelöst schon bei Zimmertemperatur zu *3-Styryl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester* (XIV):

XIV 

der sich aus mäßig verdünntem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 143—144° absetzt. Derselbe Stoff entsteht unter den gleichen milden Reaktionsbedingungen auch aus Benzalaceton-oxalester und essigsaurem Semicarbazid. Es ist uns nicht gelungen, dabei die $-CO.NH_2$ noch enthaltende Zwischenstufe abzufangen.

[1]) Diese, wie auch die übrigen im vorliegenden Abschnitt besprochenen Versuche hat Herr Kurt Thiele durchgeführt; vgl. seine Dissertation „Über hydrierte γ-Pyrone", Göttingen 1923.

Digitized by Google

0,0994 g Subst.: 0,2522 g CO_2, 0,0540 g H_2O. — 0,1779 g Subst.: 18,4 ccm N (23°, 751 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Ber.	C 69,42	H 5,79	N 11,57
	Gef.	„ 69,22	„ 6,08	„ 11,79.

Erwärmt man 0,2 g des Esters in 5 ccm Alkohol 1 Stunde mit einer Lösung von 0,2 g 4-Cyan-2-nitro-phenylhydrazin in 15 ccm Alkohol + 40 ccm Wasser + 10 ccm n-Salzsäure, so scheiden sich bald hellgelbe Nadeln des analog XIV gebauten *1-(Cyan-nitrophenyl)-3-styryl-pyrazol-5-carbonsäure-äthylesters* ab. Es schmilzt nach dem Umkrystallisieren aus viel Alkohol bei 221—222°.

0,1058 g Subst.: 0,2515 g CO_2, 0,0381 g H_2O.

$C_{21}H_{16}O_4N_4$	Ber.	C 64,93	H 4,16
	Gef.	„ 64,83	„ 3,94.

Endlich haben wir noch das *Verhalten des Cinnamoyl-brenztraubensäureesters bei der katalytischen Hydrierung* kurz untersucht. Nach den Erfahrungen, die von anderer Seite bei der katalytischen Reduktion von β-Ketonsäureestern und ähnlichen Stoffen gesammelt wurden, schien es uns nicht ausgeschlossen, daß wir dabei bis zum 6-Phenyl-2,4-dioxy-capronsäure-ester $H_5C_6 . CH_2 . CH_2 . CH(OH) . CH_2 . CH(OH) . CO_2C_2H_5$ kommen, vielleicht sogar noch eins der Hydroxyle durch Wasserstoff ersetzen würden. Unter den Bedingungen, die wir anwandten (100 ccm einer 4-proc. alkoholischen Lösung des Esters wurden mit einer wäßrigen Aufschwemmung von 0,1 g kolloidalem Palladium versetzt und bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck mit Wasserstoff geschüttelt) hörte die H_2-Aufnahme aber schon nach Anlagerung eines Moleküls auf. Das Filtrat vom Pd hinterließ beim Abdestillieren des Alkohols ein bräunliches, auch unter vermindertem Druck nicht ohne Zersetzung destillierbares Öl.[1]) Aus seiner alkoholischen Lösung fällte Cu-Acetat die *Cu-Verbindung des 6-Phenyl-2,4-diketo-capronsäure-äthylesters* in grünlichen Flocken. Durch Umlösen aus Benzol erhielten wir sie in graugrünen Nädelchen vom Schmelzp. 164—165°.

[1]) Ganz ebenso verhielt sich ein Vergleichspräparat von *Benzyl-aceton-oxalester*, das wir uns aus Benzylaceton und Äthyloxalat durch Kondensation mit Na-Äthylat bereitet hatten.

Digitized by Google

0,1226 g Subst.: 0,2697 g CO_2, 0,0611 g H_2O.

$(C_{14}H_{15}O_4)_2Cu$	Ber.	C 60,27	H 5,38
	Gef.	„ 60,01	„ 5,57.

4-Cyan-2-nitro-phenylhydrazin führte wieder sogleich zum Pyrazolderivat, dem *1-(Cyan-nitro-phenyl)-3-(ω-phenyl-äthyl)-pyrazol-5-carbonsäure-äthylester*, der aus Alkohol in hellgelben, bei 152—153° schmelzenden Nadeln krystallisiert.

0,1050 g Subst.: 0,2482 g CO_2, 0,0460 g H_2O.

$C_{21}H_{18}O_4N_4$	Ber.	C 64,62	H 4,62
	Gef.	„ 64,47	„ 4,90.

Eine Probe der Cu-Verbindung zerlegten wir in der üblichen Weise durch Schütteln mit Benzol und verdünnter Schwefelsäure und bekamen so den *„Benzylaceton-oxalsäure-äthylester"* selbst als gelbliches Öl, das nach kurzer Zeit zu einer blättrigen Krystallmasse vom Schmelzp. 38—39° erstarrte.

B. Cinnamoyl-aceton und Cinnamoyl-acetophenon.

Beide Diketone sind bereits von Ryan und Dunlea[1]) durch Claisenkondensation von Zimtsäureester mit Aceton bzw. Acetophenon dargestellt. Herr W. Rosenthal[2]) fand, daß sie sich auch recht gut durch Ketonspaltung der zugehörigen Cinnamoyl-β-ketonsäure-ester, des *Cinnamoyl-acetessigesters*, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(.CO.CH_3).CO_2R$ und des *Cinnamoyl-benzoyl-essigesters*, $C_6H_5.CH:CH.CO.CH(.CO.C_6H_5).CO_2R$, gewinnen lassen.

Cinnamoyl-acetessigsäure-äthylester und Cinnamoyl-aceton.

Cinnamoyl-acetessigester[3]): 39 g Acetessigester in 500 ccm Äther werden durch 6,9 g Na-Draht in die Na-Verbindung verwandelt, vorsichtig und unter guter Kühlung mit einer Lösung von 50 g Zimtsäurechlorid (aus Zimtsäure und der doppelten Gewichtsmenge Thionylchlorid, $Siedep._{16}$ 147°)

[1]) C. 1913, II, 2039. [2]) Diss. Göttingen 1926.

[3]) Vgl. dazu auch E. Fischer u. Kužel, B. 16, 166 (1883); Bülow u. Haiber, B. 35, 933 (1902); C. Junge „Beiträge zur Synthese einiger Bestandteile der Kawawurzel", Diss. Göttingen 1923.

Digitized by Google

versetzt und nach Ablauf der ersten lebhaften Reaktion noch einige Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Dann schüttelt man mit Wasser + verdünnter Schwefelsäure durch, trocknet und erhält danach beim Abdestillieren des Äthers ein braunes Öl, aus dem beim Aufbewahren die Hauptmenge des Cinnamoyl-acetessigesters auskrystallisiert. Den Rest isoliert man aus dem davon abgesaugten Öl, indem man es mit Äther verdünnt mit Kupferacetatlösung schüttelt, in Form der *Cu-Verbindung*. Sie bildet nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol grüne, fettglänzende Blättchen und schmilzt bei 164°.

0,1334 g Subst.: 0,3054 g CO_2, 0,0655 g H_2O. — 0,1960 g Subst.: 0,0258 g CuO.

$(C_{15}H_{15}O_4)_2Cu$	Ber.	C 61,90	H 5,16	Cu 10,92
	Gef.	„ 62,22	„ 5,40	„ 10,51.

Aus Petroläther erhält man den Ester in derben, gelblichen Krystallen vom Schmelzp. 44°. Gesamtausbeute daran etwa 60 Proc. d. Th.

Läßt man in gleicher Weise 2 Mol. Na-Acetessigester mit 1 Mol. Zimtsäurechlorid reagieren, zerlegt dann das Reaktionsgemisch mit verdünnter Schwefelsäure, destilliert den Ätherrückstand unter vermindertem Druck (10 mm) und krystallisiert den von 180—200° übergehenden Anteil des Destillats nach dem Erstarren aus Methylalkohol um, so erhält man statt des Cinnamoyl-acetessigesters prächtige, farblose Prismen vom Schmelzp. 80° und der Zusammensetzung $C_{15}H_{16}O_4$.

0,1232 g Subst.: 0,3127 g CO_2, 0,0694 g H_2O. — 0,1238 g Subst.: 0,3152 g CO_2, 0,0697 g H_2O.

$C_{15}H_{16}O_4$	Ber.	C 69,20	H 6,20
	Gef.	„ 69,25, 69,40	„ 6,28, 6,29.

Beim Erhitzen mit Natronlauge oder verdünnter Salzsäure in Eisessig verwandelt sich der Stoff in eine Säure $C_{12}H_{14}O_3$, die aus Benzol in farblosen Nadeln vom Schmelzp. 83° krystallisiert.

0,1178 g Subst.: 0,3001 g CO_2, 0,0738 g H_2O. — 0,1203 g Subst.: 0,3086 g CO_2, 0,0733 g H_2O.

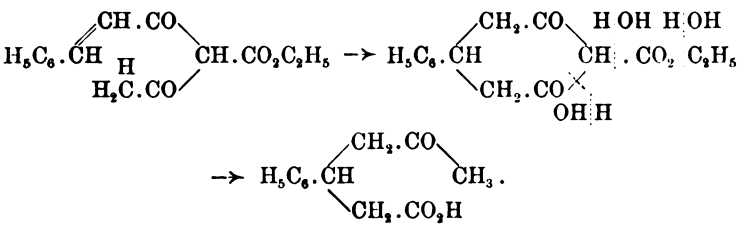
$C_{12}H_{14}O_3$	Ber.	C 69,85	H 6,80
	Gef.	„ 69,66, 69,88	„ 6,95, 6,75.

Sie erweist sich als identisch mit der *β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure* [*3-Phenyl-5-oxo-capronsäure*] von Vorländer und Knötzsch.[1]) Man

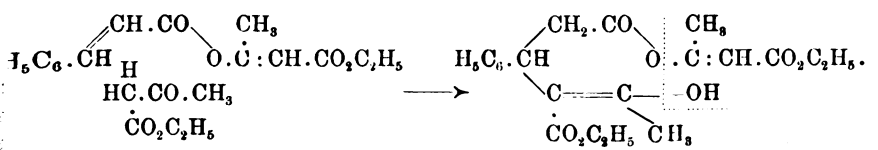
[1]) A. **294**, 322 (1897).

Digitized by Google

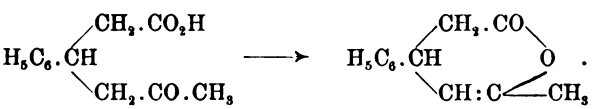
könnte deshalb geneigt sein, die Verbindung $C_{15}H_{16}O_4$ für einen isomeren Phenyl-dihydroresorcin-carbonsäure-äthylester anzusehen:



Sie müßte dann aber eine starke Säure sein, eine schwer lösliche Cu-Verbindung geben, sich mit Diazomethan methylieren lassen usw., sie sollte sich ferner auch aus fertigem C-Cinnamoyl-acetessigester beim Erwärmen mit Na-Acetessigester oder Na-Äthylat bilden. Keine von diesen Voraussagen hat sich bei der experimentellen Nachprüfung bestätigt. Wir möchten den Stoff deshalb einstweilen als ein *ungesättigtes Lacton* auffassen, entstanden aus dem Anlagerungsprodukt von Na-Acetessigester an O-Cinnamoyl-acetessigester, das bei der Destillation den an Sauerstoff gebundenen Acetessigesterrest abgestoßen und sich dadurch stabilisiert hat:



Es wäre danach als *γ-carboxylierter Abkömmling der β-Phenyl-γ-acetyl-buttersäure* zu betrachten und würde dem ungesättigten Lacton entsprechen, das Vorländer und Knötzsch aus dieser durch siedendes Acetanhydrid erhalten haben:



Cinnamoyl-aceton: 10 g des rohen Cinnamoyl-acetessigesters werden mit der gleichen Menge Wasser 6 Stunden auf 130—135° erhitzt. In dem erkalteten Rohr findet man das Diketon als öldurchtränkte Krystallmasse, die man scharf absaugt, mit wenig kaltem Methylalkohol nachwäscht und aus heißem umkrystallisiert. Es verwandelt sich dabei in gelbe Nadeln vom Schmelzp. 86,5° (Ryan und Dunlea, a. a. O.: 83—84°).

Digitized by Google

Cinnamoyl-benzoylessigsäure-äthylester und Cinnamoylacetophenon.

Cinnamoyl-benzoylessigester. 58 g Benzoylessigester werden ganz ebenso wie oben beschrieben erst mit 6,9 g Na-Draht und nachher mit 50 g Zimtsäurechlorid in Reaktion gebracht. Da das Reaktionsprodukt in diesem Fall nicht ohne weiteres krystallisierte, haben wir es zunächst vollständig in die *Cu-Verbindung* übergeführt, die aus Essigester + Alkohol oder aus Benzol in grünen bei 202° schmelzenden Nädelchen sich absetzt.

0,1670 g Subst.: 0,4170 g CO_2, 0,0725 g H_2O. — 0,1570 g Subst.: 0,0173 g CuO.

$(C_{20}H_{17}O_4)Cu$	Ber.	C 68,00	H 4,85	Cu 9,01
	Gef.	„ 68,10	„ 4,83	„ 8,80.

Der daraus zurückgewonnene Ester blieb lange Zeit flüssig, zeigte aber nach etwa einjährigem Aufbewahren Neigung zu krystallisieren und erstarrte schnell, als wir ihn daraufhin mit Petroläther verrührten. Mit diesem Impfmaterial haben wir ihn bei erneuter Darstellung ohne weiteres zur Krystallisation bringen können. Er schmilzt rein bei 67° und kann aus Petroläther leicht in gut ausgebildeten, derben Krystallen von hellgelber Farbe erhalten werden. Ausbeute etwa 30 g.

Cinnamoyl-acetophenon. Die Hydrolyse des Esters zum Diketon gelingt unter denselben Bedingungen und ebenso leicht wie beim Cinnamoyl-acetessigester. Seinen Schmelzpunkt fanden wir, nachdem wir es wiederholt aus Methanol umkrystallisiert hatten, etwas höher als Ryan und Dunlea, bei 111°.

0,1250 g Subst.: 0,3740 g CO_2, 0,0648 g H_2O.

$C_{17}H_{14}O_2$	Ber.	C 81,57	H 5,64
	Gef.	„ 81,60	„ 5,81.

II. Synthesen von γ-Pyronen.

A. α-Phenyl-γ-pyron aus Cinnamoyl-brenztraubensäure-ester. Dibromid des Cinnamoyl-brenztraubensäure-äthylesters (IV).

25 g des Esters werden in 125 ccm Chloroform gelöst und unter guter Kühlung mit Eiswasser langsam 16 g

Digitized by Google

Brom in 50 ccm Chloroform dazu getropft. Sobald die Farbe des Broms verschwunden ist, destilliert man das Chloroform vorsichtig ab. Dabei bleibt das Dibromid als hellgelbes, zähes Harz zurück, das sich beim Durcharbeiten mit kaltem Alkohol schnell in ein kaum noch gefärbtes Pulver verwandelt. Durch Umkrystallisieren aus Alkohol ist es leicht ganz weiß zu erhalten. Es schmilzt dann bei 104° und gibt mit Eisenchlorid starke Enolreaktion. Die Ausbeute daran beträgt etwa 25 g.

0,1259 g Subst.: 0,1181 g AgBr.

$C_{14}H_{14}O_4Br_2$ Ber. Br 39,36 Gef. Br 39,19.

2-Phenyl-4-pyron-6-carbonsäure-äthylester (V).

Eine gesättigte Lösung von 8 g des Dibromids in absolutem Alkohol versetzt man bei Zimmertemperatur mit der gleichen Gewichtsmenge (8 g) von frisch geschmolzenem, feingepulvertem Kaliumacetat — Natriumacetat gibt schlechtere Ausbeuten —, erwärmt langsam auf 50° und hält bei dieser Temperatur, bis die Abscheidung von Kaliumbromid beendet ist (etwa 12 Stunden). Dann filtriert man es ab und engt bis auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens ein. Der beim Erkalten auskrystallisierende bromfreie Ester kommt aus verdünntem Alkohol in farblosen, flachen Nadeln heraus, gibt mit Eisenchlorid keine Farbenreaktion mehr und schmilzt bei 119,5°.

3,015 mg Subst.: 7,610 mg CO_2, 1,338 mg H_2O.

$C_{14}H_{12}O_4$ Ber. C 68,84 H 4,95
Gef. „ 68,86 „ 5,08.

2-Phenyl-4-pyron-6-carbonsäure.

4 g Ester werden mit 40 ccm rauchender Salzsäure am Steigrohr zu lebhaftem Sieden erhitzt, bis eine klare Lösung entstanden ist. Beim Abkühlen scheidet sie die Säure in farblosen Blättern aus, die nach mehrfachem Umlösen aus verdünntem Alkohol oder Aceton bei 237° unter Gasentwicklung schmelzen.

Digitized by Google

3,081 mg Subst.: 7,502 mg CO_2, 1,129 mg H_2O.

$C_{12}H_8O_4$	Ber. C 66,66	H 3,73
	Gef. „ 66,43	„ 4,10.

2-Phenyl-4-pyron, $C_{11}H_8O_2$ (VI).

2-Phenyl-4-pyron-6-carbonsäure wird in einem evakuierten Kolben mit angeschmolzener Vorlage bis zum Aufhören der Kohlendioxydentwicklung über ihren Schmelzpunkt erhitzt und dann überdestilliert. Das farblose Destillat wird schnell wieder fest. Es löst sich reichlich in kochendem Wasser und krystallisiert daraus nach vorübergehender Emulsionsbildung in langen, bei 104° schmelzenden Nadeln.

3,106 mg Subst.: 8,727 mg CO_2, 1,342 mg H_2O.

$C_{11}H_8O_2$	Ber. C 76,71	H 4,70
	Gef. „ 76,68	„ 4,84.

2-Phenyl-tetrahydro-4-pyron (*1-Phenyl-3-oxo-pentan-1,5-oxyd*).

Wir lösten 0,86 g Phenyl-pyron in 25 ccm Alkohol + 50 ccm Wasser, gaben dazu 1 ccm 2-proc. $PdCl_2$-Lösung und 2 ccm 2-proc. Gummiarabicum-Lösung und sättigten mit Wasserstoff von Atmosphärendruck. Dann filtrierten wir das ausgeflockte Pd ab und fällten aus dem Filtrat das Hauptprodukt der Reduktion als *Phenylcarbaminsäure-hydrazon.* Es verflüssigte sich nach dem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol bei 195—196°.

2,860 mg Subst.: 7,339 mg CO_2, 1,680 mg H_2O. — 3,500 mg Subst.: 0,408 ccm N (16°, 760 mm).

$C_{18}H_{19}O_2N_3$	Ber. C 69,87	H 6,19	N 13,59
	Gef. „ 70,05	„ 6,57	„ 13,83.

2-Phenyl-4-pyridon.

1 g Phenyl-pyron wird in 15 ccm starken Ammoniaks gelöst und auf dem Wasserbade wieder zur Trockne gebracht. Nach einmaliger Wiederholung dieser Operation ist es vollkommen in das Pyridon verwandelt. Letzteres kry-

Digitized by Google

stallisiert aus heißem Wasser in wohlausgebildeten, farblosen Krystallen, die bei 155° schmelzen und auch nach mehrtägigem Aufbewahren im evakuierten Exsiccator noch $^1/_2$ Mol. Wasser enthalten.

0,0924 g Subst.: 0,2492 g CO_2, 0,0476 g H_2O.

$(C_{11}H_9ON)_2.H_2O$	Ber. C 73,30	H 5,59
	Gef. „ 73,58	„ 5,76.

Monanilid des 1-Oxymethylen-3-benzoyl-acetons, $C_{17}H_{15}N_2N$ (IX).

Erwärmt man 0,86 g Phenyl-pyron mit 1 g Anilin in 50 ccm $^n/_2$-Essigsäure auf dem Wasserbade, so färbt sich die Mischung gelb und scheidet bald gelbe Flocken obigen Monanilids ab. Es krystallisiert aus Methanol in Nadeln und schmilzt bei 128°.

3,000 mg Subst.: 8,447 mg CO_2, 1,590 mg H_2O.

$C_{17}H_{15}O_2N$	Ber. C 76,46	H 5,70
	Gef. „ 76,83	„ 5,93.

Methyläther des 1-Oxymethylen-3-benzoyl-acetons, $C_{12}H_{12}O_3$ (XI).

Wir haben den Stoff bisher nur in Form seiner *Cu-verbindung* in der Hand gehabt. Letztere entsteht, wenn man zu 0,86 g des Pyrons in 10 ccm Methanol eine Auflösung von 0,23 g Natrium in 10 ccm Methanol fügt, nach einigen Minuten das Gemisch, das sich inzwischen tiefgelb gefärbt hat, essigsauer macht und mit Cu-acetatlösung fällt. Der Niederschlag wird aus Essigester + Alkohol umkrystallisiert und bildet danach feine, dunkelgrüne Nädelchen vom Schmelzp. 203°.

3,219 mg Subst.: 7,041 mg CO_2 1,412 mg H_2O.

$(C_{12}H_{11}O_3)_2Cu$	Ber. C 61,33	H 4,72
	Gef. „ 61,37	„ 5,05.

B. 2-Methyl-6-phenyl-4-pyron aus Cinnamoyl-aceton. Cinnamoylaceton-dibromid.

18,8 g Cinnamoyl-aceton werden in 100 ccm Schwefelkohlenstoff gelöst und unter Wasserkühlung ziemlich schnell

Digitized by Google

mit 16 g Brom in 50 ccm Schwefelkohlenstoff zusammengebracht. Man verwahrt gut verschlossen bis zu völliger Entfärbung, gießt dann von einer geringen Menge eines gelben Harzes, das sich an der Gefäßwand abgesetzt hat, in ein anderes Kölbchen um und saugt das Lösungsmittel möglichst ohne Erwärmen ab. Das Dibromid bleibt dabei als gelbliche Krystallmasse zurück, die man mit kaltem Äther verreibt, rasch absaugt und zur Analyse aus Methanol umkrystallisiert. In reinem Zustande ist es völlig farblos, schmilzt, in das auf 150° vorgewärmte Bad eingebracht, bei 161° und gibt mit alkoholischer Eisenchloridlösung kräftige Enolreaktion. Die Ausbeute daran beträgt zunächst etwa 19 g; eine weitere Menge kann durch Aufarbeiten des Waschäthers gewonnen werden.

4,000 mg Subst.: 1,795 mg Br.

$C_{12}H_{12}O_2Br_2$ Ber. Br 45,95 Gef. Br. 44,88.

Wir haben uns mit diesem wenig befriedigenden analytischen Ergebnis begnügt, weil wir fanden, daß Cinnamoylaceton-dibromid ein ziemlich unbeständiger Stoff ist. Erwärmt man es für sich auf dem Wasserbade, so färbt es sich schnell dunkel und zersetzt sich. Auch bei gewöhnlicher Temperatur stößt es außerordentlich leicht Bromwasserstoff ab und geht in *Brom-cinnamoyl-aceton* über, vermutlich

$$C_6H_5.CBr:CH.CO.CH_2.CO.CH_3.$$

Bei unseren ersten Versuchen, Brom an Cinnamoylaceton zu addieren, bei denen wir als Lösungsmittel Chloroform benutzten und bei der Aufarbeitung nicht besonders vorsichtig verfuhren, haben wir fast nur dieses erhalten, es aber unschwer in das Dibromid zurückverwandeln können, indem wir es, in Schwefelkohlenstoff gelöst, bis zur Sättigung mit Bromwasserstoff behandelten.

Aus einer Lösung von *Brom-cinnamoyl-aceton* in Methanol setzen sich beim Eindunsten nebeneinander feine gelbe Nadeln und derbe gelbe Körner ab. Beide schmelzen bei 97° und lösen sich außer in Petroläther leicht in den gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln. Die Körner

Digitized by Google

geben für sich umkrystallisiert wieder das frühere Gemisch beider Krystallformen. Die Analyse dieses Gemisches ergab einen gut auf die Formel $C_{12}H_{11}O_2Br$ stimmenden Bromgehalt.

0,1504 g Subst.: 0,1052 g AgBr.

$C_{12}H_{11}O_2Br$ Ber. Br 29,92 Gef. Br. 29,73.

2-Methyl-6-phenyl-4-pyron (XIII).

Der Stoff entsteht aus Cinnamoylaceton-dibromid recht glatt, wenn man die Bromwasserstoffabspaltung wieder unter den vorhin schon genau angegebenen Bedingungen durchführt. Das Filtrat vom Bromkalium wird eingetrocknet, der Rückstand mit trocknem Äther aufgenommen und aus der Lösung durch Chlorwasserstoffgas Methylphenyl-pyron-chlorhydrat in bräunlichen Krystallflocken gefällt. Man wäscht es mit kaltem Äther und erwärmt es nach dem Abtrocknen mit soviel Wasser, daß eine klare Lösung entsteht. Beim Erkalten krystallisiert daraus das freie Pyron, das durch Umlösen aus sehr verdünntem Methanol weiter gereinigt und schließlich aus wenig Essigester + viel Ligroin umkrystallisiert wird. Es bildet danach farblose Nadeln, deren Schmelzpunkt wir nicht über 79,5° treiben konnten. Ruhemann, der es aus Phenylpropiolsäureester und Aceton durch Kondensation mit Na-äthylat gewann, gibt ihn zu 87—88° an.[1])

3,203 mg Subst.: 9,065 mg CO_2, 1,560 mg H_2O.

$C_{12}H_{10}O_2$ Ber. C 77,41 H 5,42

Gef. „ 77,21 „ 5,59.

Das reine *2-Methyl-6-phenyl-4-pyron-chlorhydrat* ist ungefärbt und schmilzt bei 164°.

C. 2,6-Diphenyl-4-pyron aus Cinnamoyl-acetophenon. Cinnamoylacetophenon-dibromid.

Auch für die Anlagerung von Brom an Cinnamoylacetophenon hat sich Schwefelkohlenstoff als sehr viel ge-

[1]) C. 1908, I 1703.

Digitized by Google

eigneter erwiesen wie Chloroform. Sobald die Hauptmenge abgedunstet ist, beginnt das Dibromid in farblosen Krystallen anzuschießen. Nach dem Umkrystallisieren aus Aceton + Methanol verflüssigt es sich bei 164° unter Zersetzung.

3,935 mg Subst.: 1,530 mg Br.

$C_{17}H_{14}O_2Br_2$ Ber. Br 38,99 Gef. Br. 38,95.

2,6-Diphenyl-4-pyron, $C_{17}H_{12}O_2$ (XIII).

Aus dem Dibromid gewannen wir wie vorher das Pyron durch Kaliumacetat in Alkohol bei 50—60°. Sobald die Bromwasserstoffabspaltung beendet ist, kann man es direkt mit Wasser ausspritzen. Da aber das so erhaltene Rohprodukt schwer zu reinigen ist, verfährt man besser wie beim Methyl-phenyl-pyron. Das rohe *Diphenylpyron-chlorhydrat* ist, wie schon Ruhemann a. a. O. erwähnt, lebhaft gelb, wird aber durch Übergießen mit Wasser sogleich entfärbt. Man kocht auf und krystallisiert nach dem Erkalten den Niederschlag aus Alkohol + Wasser oder Essigester + Ligroin um. Unter Umständen muß die Reinigung über das Chlorhydrat mehrfach wiederholt werden. Das reine Diphenylpyron krystallisiert in farblosen Nadeln, die sich in konz. Schwefelsäure völlig farblos mit kräftiger violetter Fluorescenz lösen, und schmilzt, sorgfältig getrocknet, bei 142°.

2,978 mg Subst.: 9,120 mg CO_2, 1,397 mg H_2O.

$C_{17}H_{12}O_2$ Ber. C 82,23 H 4,88

Gef. „ 82,49 „ 5,20.

Digitized by Google

Zur Stereochemie bicyclischer Ringsysteme. IV. Die Stereoisomerie des Dekahydrochinolins;

von *Walter Hückel* und *Friedrich Stepf.*

(Eingelaufen am 27. Dezember 1926.)

Die Brauchbarkeit der Mohrschen Vorstellungen vom Bau bicyclischer Systeme und ihre Überlegenheit über ältere Vorstellungen ist durch die Untersuchungen über die Stereoisomerie des Dekahydronaphtalins und Hydrindans für carbocyclische Systeme erwiesen. Es lag nun nahe, die gewonnenen Vorstellungen auch auf heterocyclische Ringsysteme zu übertragen. Gewöhnlich setzt man ja die Iminogruppe und den Sauerstoff einer CH_2-Gruppe sterisch gleichwertig und stellt dies im Modell durch ein Tetraeder mit einer fehlenden Valenz, bzw. zwei fehlenden Valenzen dar. Danach muß man annehmen, daß es auch zwei stereoisomere Dekahydrochinoline gibt.

Vom Dekahydro*iso*chinolin sind, während die vorliegende Arbeit im Gange war, zwei Stereoisomere bekannt geworden[1]), so daß man die Existenz von zwei isomeren Dekahydrochinolinen fast für selbstverständlich halten könnte. Bei der Durchsicht der Literatur über das bereits von mehreren Forschern bearbeitete Dekahydrochinolin scheint es jedoch, als könnte hier eine Ausnahme vorliegen. Denn das Dekahydrochinolin wird von allen übereinstimmend als krystallisierte Verbindung vom Schmelzp. 48° beschrieben; nennenswerte Differenzen in den Angaben, wie bei den Dichten und Brechungsexponenten der nach verschiedenen Methoden gewonnenen Dekaline sind nicht vorhanden. Die ältesten Arbeiten über das Dekahydrochinolin liegen über 30 Jahre zurück, und es nimmt wunder, daß, obwohl einzelne Forscher sich sehr eingehend mit dem Dekahydrochinolin und seinen Derivaten beschäftigt und es

[1]) L. Helfer, Helv. 9, 814 (1926); 6, 795 (1923).

Digitized by Google

nach verschiedenen Methoden dargestellt haben, bisher nur ein Dekahydrochinolin beschrieben worden ist.

Bamberger[1]) hydrierte Tetrahydrochinolin mit Jodwasserstoffsäure und rotem Phosphor (Schmelzp. 48°, Siedep. 204°).

Ipatiew[2]) führte eine katalytische Hydrierung des Chinolins mit Nickeloxyd bei 110 Atm. Wasserstoffdruck und 240° durch (Schmelzp. 45,5°, Siedep. 207—210°).

Skita[3]) gewann das Dekahydrochinolin durch katalytische Hydrierung von Chinolin mit Platinkolloid als Katalysator in essigsaurer Lösung (Schmelzp. 48°, Siedepunkt 204°).

Willstätter[4]) hat ebenfalls Dekahydrochinolin vom Schmelzp. 48° aus Chinolin nach seiner Hydrierungsmethode mit Platinmohr als Katalysator in Eisessiglösung dargestellt (Schmelzp. 45°, Siedep. 204°).

v. Braun[5]) hat denselben Stoff durch Hydrierung des Tetrahydrochinolins nach Schroeter im Druckautoklaven bei Gegenwart von Nickelsalzen bei 250° neben einem schwer zu trennenden Basengemisch gewonnen (Schmelzp. 48°).

Sabatier[6]) erhielt durch katalytische Hydrierung mit aktiviertem Nickel aus Chinolin Dekahydrochinolin (Schmelzpunkt oberhalb 40°, Siedep. 204—207°, d^{22} 0,961, Pikrat Schmelzp. 149°).

Veneziani[7]) hat eine teilweise Spaltung des Dekahydrochinolins vom Schmelzp. 48° in optische Antipoden durchgeführt.

Mascarelli[8]) hat sich eigens mit dem Dekahydro-

---

[1]) E. Bamberger u. F. Lengfeld, B. **23**, 1138 (1890); E. Bamberger u. S. Williamson, B. **27**, 1458 (1894).

[2]) B. **41**, 991 (1908).

[3]) Skita u. Meyer, B. **45**, 3593 (1912).

[4]) Willstätter u. D. Jaquet, B. **51**, 778 (1918); D. Jaquet, Diss. Zürich 1914.

[5]) J. v. Braun, A. Petzold u. J. Seemann, B. **55**, 3779 (1922).

[6]) Sabatier u. Murat, C. r. **159**, 309 (1913).

[7]) R. A. L. **22** [II], 155 (1913); C. **1913** II, 1492.

[8]) Mascarelli u. Nigrisoli, R. A. L. [5] **23** [II], 276 (1914); G. **45** I, 106, 127 (1915); C. **1915** I, 745 u. 1212.

Digitized by Google

chinolin beschäftigt in der Absicht, festzustellen, ob es zwei im Sinne der *cis-trans*-Isomerie stereoisomere Dekahydrochinoline gibt oder nicht. Voreingenommen durch die auf der Vorstellung vom ebenen Bau des Sechsrings beruhende Ansicht, daß eine *trans*-Verbindung infolge der Spannungsverhältnisse ebensowenig existenzfähig sei wie beispielsweise beim Campher, hat er sich damit begnügt, das bereits bekannte Dekahydrochinolin, Schmelzp. 48°, nach nur einer Methode, der von Skita, darzustellen und es in optische Antipoden vom Schmelzp. 75° zu spalten. Dieses Ergebnis genügte ihm zu der Behauptung, daß es nur ein Dekahydrochinolin, und zwar die *cis*-Form gibt. Diese Behauptung ist ebensowenig begründet wie der früher von Mascarelli und Recusani[1]) gelieferte „Beweis", daß es nur ein Dekalin gibt, weil sie aus dem flüssigen Gemisch von β-Dekalolen nur zwei krystallisierte β-Dekalole isolieren konnten.

Am eingehendsten hat Bamberger[2]) das Dekahydrochinolin studiert. Nach seinen Angaben soll das Dekahydrochinolin vom Schmelzp. 48° eine Benzoylverbindung vom Schmelzp. 96° geben. (In einer vorläufigen Mitteilung geben Bamberger und Lengfeld für das unreine Benzoyldekahydrochinolin den Schmelzpunkt um 50° niedriger, zu 44° an.) Durch Oxydation desselben in alkalischer Lösung mit Permanganat erhielt er eine benzoylierte o-Amino-hexahydro-hydrozimtsäure vom Schmelzp. 196°.

Diese ging mit konz. Salzsäure bei 160° in das Hexahydro-hydrocarbostyril, Schmelzp. 151°, über, aus dem durch Behandeln mit Natronlauge und Benzoylchlorid eine Säure vom Schmelzp. 205° entstand, die Bamberger für das Stereoisomere der Säure vom Schmelzp. 196° hielt; sie gab dieselben cyclischen Derivate wie die Säure Schmelzp. 196°.

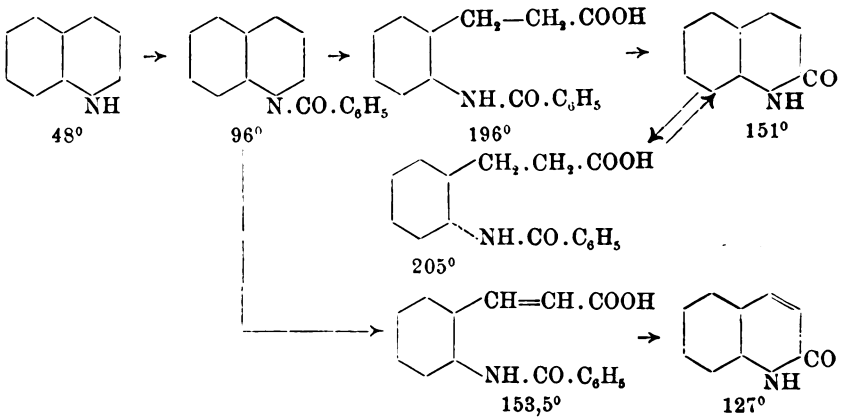
In den Mutterlaugen der durch Oxydation erhaltenen Säure fand Bamberger — allerdings nur einmal — eine

[1]) G. 42 II, 35 (1912).

[2]) a. a. O.; F. Lengfeld, Diss. München 1890; Williamson, Diss. München 1892. Die Angaben in den Dissertationen decken sich vollständig mit denen in den Berichten.

Digitized by Google

weitere Säure vom Schmelzp. 153,5°, vermutlich eine benzoylierte o-Amido-hexahydrozimtsäure, die mit konz. Salzsäure bei 160° in eine Verbindung vom Schmelzp. 127° überging. Nach Bamberger sehen die Umwandlungen des Dekahydrochinolins folgendermaßen aus:



Bei diesen Umwandlungen erscheint heute nur die angebliche Umlagerung der *cis*- in die *trans*-Benzoyl-o-amido-hexahydro-hydrozimtsäure unerklärlich, weil sonst noch nie eine sterische Umlagerung einer Amidogruppe beim Benzoylieren oder beim Verseifen einer Benzoylverbindung beobachtet worden ist, wenn, wie hier, kein Carboxyl am gleichen Kohlenstoffatom steht.[1]) Merkwürdig erscheint freilich noch die Bildung einer ungesättigten Säure bei der Permanganatoxydation, doch äußert auch Bamberger diese Vermutung über die Natur der Säure Schmelzp. 153° nur unter Vorbehalt.

Da es nach den bereits vorliegenden Versuchen fast aussichtslos erschien, ähnlich wie beim Dekalin durch Variation der Hydrierungsbedingungen zu stereoisomeren Dekahydrochinolinen zu gelangen, wurde zunächst ein synthetischer Weg einzuschlagen versucht, der zu den vollständig hydrierten Carbostyrilen und weiter zum *cis*- und *trans*-Dekahydrochinolin führen sollte. Bei der vollstän-

[1]) Vgl. dazu A. 451, 130 (1926) und Kuhn, B. 59, 481 (1926).

Digitized by Google

digen Hydrierung der o-Nitrozimtsäure konnte man die Bildung von zwei Säuren erwarten, deren Benzoylverbindungen, wenn die Angaben Bambergers richtig waren, bei 196 und 205° schmelzen mußten. Die Lactame dieser Säuren sind die vollständig hydrierten Carbostyrile.

Es führte jedoch die Hydrierung der o-Nitrozimtsäure, sowie ihres Methyl- und Cyclohexylesters nicht zur Cyclohexan-1-amino-2-propionsäure, bzw. deren Estern, sondern nur zum Dihydrocarbostyril. Da also eine Synthese auf dem angegebenen Wege infolge des leicht eintretenden Ringschlusses unerwartete Schwierigkeiten bereitete, wurde dieser Weg verlassen und doch noch einmal das Chinolin der vollständigen Hydrierung unterworfen.

Schon die erste Hydrierung des Chinolins nach Skita in essigsaurer Lösung hatte ein überraschendes Ergebnis. Das entstandene Dekahydrochinolin war nicht einheitlich. Der Kolbenrückstand des im Vakuum destillierten Reaktionsproduktes gab mit Schwefelkohlenstoff ein dithiocarbaminsaures Dekahydrochinolin vom Schmelzp. 143°. Auch erstarrte das Destillat nicht vollständig zu Krystallen des bekannten Dekahydrochinolins, Schmelzp. 48°, dessen dithiocarbaminsaures Salz bei 120° schmilzt, sondern enthielt noch eine flüssige Base, die mit Schwefelkohlenstoff dasselbe Derivat gab wie der Kolbenrückstand. Ganz allgemein gaben fester und flüssiger Anteil zwei Reihen von Derivaten:

		Fest	Flüssig
Hydrochlorid	Schmelzp.	275°	226°
Benzoylverbindung . . .	„	56°	96°
Pikrat	„	158°	142—145°
Dithiocarbaminsaures Salz .	„	120°	143°
Phenylharnstoff	„	153—155°	163—165°

Die Reindarstellung des neuen flüssigen Dekahydrochinolins gelang durch eine Reinigung über das Hydrochlorid und weiter über die Benzoylverbindung.

Ein Vergleich der dargestellten Derivate des festen Dekahydrochinolins mit den von Bamberger angegebenen zeigt Übereinstimmung mit Ausnahme der Benzoylverbin-

Digitized by Google

dung. Bamberger will ein Benzoyldekahydrochinolin vom Schmelzp. 96° erhalten haben, während eine Verbindung vom Schmelzp. 56° entsteht; die Verbindung vom Schmelzp. 96° leitet sich vom flüssigen Isomeren ab.

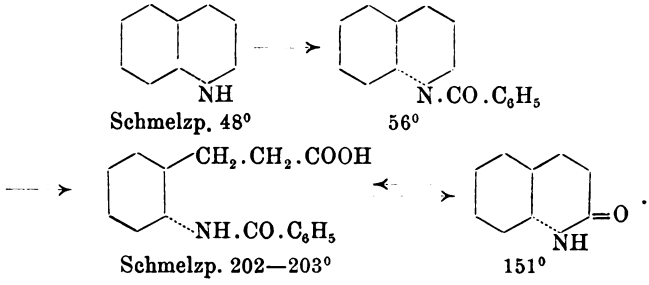
Der oxydative Abbau führte weiter zu zwei isomeren Reihen und zeigte, daß Bamberger nicht, wie er angibt, die Benzoylverbindung vom Schmelzp. 96° oxydiert hat, sondern die vom Schmelzp. 56°, denn die Produkte des oxydativen Abbaues der *letzteren* stimmen mit denen überein, die Bamberger erhalten hat. Aus dem Benzoyldekahydrochinolin, Schmelzp. 56°, entstand durch Oxydation in alkalischer Lösung mit Permanganat eine Säure vom Schmelzp. 196°; der Schmelzpunkt stieg aber nach mehrmaligem Umkrystallisieren auf 202—203°. Diese Säure ist hiernach als identisch mit der Säure anzusehen, für die Bamberger Schmelzp. 196° angibt, zumal die Säure Schmelzp. 202—203° mit Salzsäure das gleiche Octohydrocarbostyril lieferte, wie es Bamberger aus der Säure Schmelzp. 196° erhalten hat. Das Octohydro-carbostyril, Schmelzp. 151°, lieferte, mit Natronlauge und Benzoylchlorid behandelt, dieselbe Säure Schmelzp. 202—203° zurück; eine Umlagerung, wie sie Bamberger annimmt, ist also nicht eingetreten.

Unter den gleichen Bedingungen, wie aus dem Benzoyldekahydrochinolin, Schmelzp. 56°, die Säure Schmelzpunkt 202—203°, entstand aus dem Benzoyldekahydrochinolin, Schmelzp. 96°, eine Säure vom Schmelzp. 156°, die identisch ist mit der von Bamberger erhaltenen, angeblich ungesättigten Säure vom Schmelzp. 153,5°. Denn sie gab mit Salzsäure bei 160° ein Octohydro-carbostyril vom Schmelzpunkt 129° (Bamberger 127°).

Da bei den milden Bedingungen der Skita-Hydrierung eine Veränderung des Ringsystems während der Hydrierung nicht anzunehmen ist, liegen in den beiden Basen, deren Benzoylverbindungen bei 56° und 96° schmelzen, die gesuchten, stereoisomeren Dekahydrochinoline vor. Ihre Umwandlungen stellen sich also jetzt folgendermaßen dar:

Digitized by Google

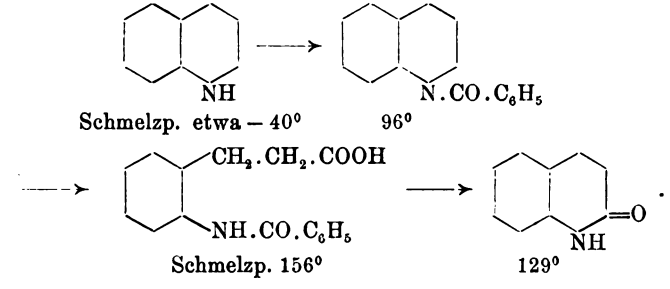
trans-Dekahydrochinolin:



Schmelzp. 48° 56°

Schmelzp. 202—203° 151°

cis-Dekahydrochinolin:



Schmelzp. etwa – 40° 96°

Schmelzp. 156° 129°

Die Bildungsbedingungen und vor allem die physikalischen Konstanten zeigen mit fast völliger Sicherheit, daß das flüssige Dekahydrochinolin die *cis*-, das feste die *trans*-Form sein muß. Bei der Hydrierung in fast neutraler oder essigsaurer Lösung war die Bildung des festen Dekahydrochinolins begünstigt, während in stark chlorwasserstoffsaurer Lösung die Bildung des flüssigen Isomeren in den Vordergrund trat. Das entspricht den Beobachtungen, die Skita[1]) bei der Hydrierung im besonderen von 1,2 substituierten Benzolderivaten gemacht hat, wonach in neutraler Lösung von den beiden möglichen stereoisomeren Formen substituierter Cyclohexane überwiegend die *trans*-, in saurer Lösung die *cis*-Form entsteht; im allgemeinen genügt freilich die geringe Acidität einer essigsauren Lösung, um die *cis*-Form überwiegen zu lassen, während bei der Chinolinhydrierung hier noch die *trans*-Form zu

[1]) A. 427, 255 (1922).

Digitized by Google

etwa 80 Proc. entsteht. Die Ergebnisse der Hydrierungen nach Willstätter mit Platinmohr in Eisessiglösung sind im allgemeinen mit den Ergebnissen nach Skita in stark saurer Lösung identisch; so entsteht bei der Hydrierung des Naphtalins und Tetralins nach Willstätter praktisch reines *cis*-Dekalin.[1]) Die Angaben von Willstätter und Jaquet[2]) zeigen jedoch, daß bei der Hydrierung des Chinolins nach dem gleichen Verfahren fast reines *trans*-Dekahydrochinolin entsteht.

Die Bestimmung der physikalischen Konstanten[3]) ergibt aber mit Sicherheit eine Bestätigung der Auwers-Skitaschen Regel.[4]) Die Siedepunktsdifferenz ist zwar nicht erheblich und viel geringer als bei den isomeren Dekalinen, aber Dichte, Brechungsindex und Molrefraktion unterscheiden sich in derselben charakteristischen Weise wie dort:

	Siedep.	$d_4^{5,5,7}$	$n_D^{5,5,7}$	$E M_D$
trans-Dekahydrochinolin	203°	0,902	1,4719	+0,24
cis-Dekahydrochinolin	205°	0,919	1,4768	−0,20

Aus den vorliegenden Untersuchungen geht hervor, daß Bamberger bereits vor mehr als 30 Jahren so sorgfältig gearbeitet hat, daß er bereits alle für den Beweis der Stereoisomerie erforderlichen Stoffe in Händen gehabt hat. Nur dem Umstand, daß Williamson den Schmelzpunkt der Benzoylverbindung vor der Oxydation nicht kontrolliert hat, ist es zuzuschreiben, daß Bamberger nicht zur richtigen Deutung seiner Ergebnisse gelangt ist und auf den Gedanken kommen konnte, die Säuren Schmelzp. 196° und 205° seien stereoisomer.

Die in der vorliegenden Arbeit nachgewiesene *cis-trans*-Isomerie des Dekahydrochinolins ist bereits vor einiger Zeit zur Erklärung von Isomerien am Octahydroacridin von Perkin und Sedgwick[5]) herangezogen worden:

---

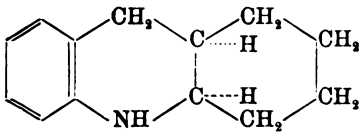
[1]) B. **57**, 683 (1924). [2]) a. a. O.

[3]) Von Herrn Geheimrat v. Auwers im Marburger Chem. Institut ausgeführt, wofür wir unsern herzlichsten Dank sagen.

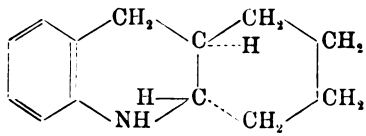
[4]) A. **420**, 91 (1920).

[5]) Soc. **125**, 2437 (1924); **1926**, 438 (1926).

Digitized by Google



Octahydroacridin A



Octahydroacridin B

Da diese Verbindungen durch Reduktion von Tetrahydroacridin erhalten worden sind, erscheint dieser Erklärungsversuch sehr einleuchtend.[1]) Es bleibt jedoch eine Unklarheit bestehen. Perkin und Sedgwick haben beide Verbindungen, A wie B, in ihre optischen Antipoden gespalten und behaupten, daß diese durch Erhitzen auf etwa 100° und Destillation unter vermindertem Druck, ebenso beim Acetylieren mit Essigsäureanhydrid vollständig inaktiviert werden. Beruht die optische Aktivität wirklich darauf, daß die beiden asymmetrischen Kohlenstoffatome die Spiegelbildisomerie hervorrufen, so müßte bei dieser Inaktivierung, da eine Umlagerung von A in B nicht eintritt, gleichzeitig eine Konfigurationsänderung an beiden Asymmetriezentren, aber nicht an einem allein eintreten. Nach dem, was über die Stabilität der sterischen Anordnung im Dekahydrochinolin bekannt ist, erscheint es äußerst unwahrscheinlich, daß eine solche Konfigurationsänderung statthat. Der Fall der isomeren Octahydroacridine bedarf also noch einer weiteren Klärung.

Beschreibung der Versuche.

Versuche zur Synthese des Octohydrocarbostyrils.

Hydrierung der o-Nitrozimtsäure und ihrer Derivate.[2])

Hydrierung der o-Nitrozimtsäure. 15 g Säure, in 120 ccm Alkohol und 60 ccm Eisessig gelöst, nahmen mit 3 g kol-

[1]) Die Annahme von Perkin und Sedgwick, daß ihre Form A, die bei der Reduktion des Tetrahydroacridins mit Natriumamalgam ausschließlich entsteht, die cis-Form ist, entbehrt einer stichhaltigen Begründung, da man über den sterischen Verlauf der Wasserstoffaddition an Doppelbindungen nichts weiß.

[2]) Einzelheiten vgl. in der Dissertation von F. Stepf, Göttingen 1927.

Digitized by Google

loidem Platin als Katalysator bei 60—70° unter 2—3 Atm. Druck in 45 Minuten die für die vollständige Hydrierung erforderliche Menge von 7 Mol Wasserstoff (14,3 l) auf. Trotzdem war als Hauptprodukt Dihydrocarbostyril vom Schmelzp. 165° entstanden, daneben ein Gemisch von basischen Produkten, das nicht näher untersucht wurde.

Hydrierung des o-Nitrozimtsäuremethylesters. Die Hydrierung dieses Esters führte unter den verschiedensten, auch den denkbar mildesten Bedingungen nach Skita wie nach Paal stets zu Dihydrocarbostyril; einmal wurde beim Abbrechen des Versuchs nach der Aufnahme von 3 Mol Wasserstoff ein Stoff vom Schmelzp. 142° isoliert, vermutlich o-Amidozimtsäuremethylester.

Die *Hydrierung des o-Nitrozimtsäure-cyclohexylesters* lieferte ebenfalls nur Dihydrocarbostyril, daneben entstand Cyclohexanol. Die Ester werden also verseift, während die Doppelbindung hydriert wird, auch in vollkommen neutraler Lösung. o-Nitrozimtsäure-cyclohexylester, Schmelzp. 55—56°.

3,086 mg Subst.: 7,469 mg CO_2, 1,892 mg H_2O.

$C_{15}H_{17}NO_4$	Ber.	C 65,45	H 6,18
	Gef.	„ 66,04	„ 6,86.

Hydrierung des Chinolins nach Skita.

1. Hydrierung in essigsaurer Lösung. Über das saure Oxalat gereinigtes Chinolin und Chinolin puriss. synthet. von Merck wurden gleich rasch hydriert. Ansatz: 30 g Chinolin, 100 ccm Eisessig, 1 g Platinkolloid in 120 ccm Wasser, 2 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure in 20 ccm Wasser, 40°, 2—3 Atm. Wasserstoffaufnahme 26 Liter in 2 Stunden. Ein Haltepunkt bei der Tetrahydrostufe ist nicht zu beobachten. Mit der gleichen Menge Platin kann man auch 40 g Chinolin rasch perhydrieren.

Die Aufarbeitung des Reaktionsproduktes ergibt ein bei Zimmertemperatur ziemlich vollständig erstarrendes Dekahydrochinolin. Die abgesaugten Nadeln schmelzen bei 48°. Der flüssig bleibende Anteil enthält noch viel festes Dekahydrochinolin gelöst, das beim Abkühlen auf 0° oder — 18° krystallisiert, aber dann stets viel flüssiges mitreißt,

Digitized by Google

so daß eine Trennung der Isomeren durch weiteres Ausfrieren unpraktisch ist. Deshalb wird der bei Zimmertemperatur flüssig bleibende Anteil in das Hydrochlorid übergeführt durch Einleiten von gasförmigem Chlorwasserstoff in seine ätherische Lösung. Das ausfallende Hydrochlorid wird aus Alkohol umkrystallisiert; hierbei scheidet sich das schwer lösliche *trans*-Dekahydrochinolin-Hydrochlorid vom Schmelzp. 275° aus, während das leicht lösliche *cis*-Isomere in Lösung bleibt und erst auf Zusatz von viel Äther mit den Resten der *trans*-Verbindung ausgefällt wird. Ganz rein ist das *cis*-Isomere auf diese Weise nicht zu erhalten, es schmilzt bei etwa 218°, während das reine *cis*-Hydrochlorid bei 226° schmilzt. Dieses wird aus dem über die Benzoylverbindung gereinigten *cis*-Dekahydrochinolin gewonnen. Aus der Menge des rohen, bei 218° schmelzenden *cis*-Hydrochlorids ergibt sich, daß das entstandene Dekahydrochinolin zu etwa 80 Proc. aus der *trans*-, zu 20 Proc. aus der *cis*-Form besteht.

2. *Hydrierung in essigsaurer Lösung unter Zusatz von viel Chlorwasserstoffsäure.* Ansatz: 20 g Chinolin, 70 ccm Eisessig, 0,5 g Platin als Gummi arabicum-Kolloid in 60 ccm Wasser, 1 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure in 10 ccm Wasser, 25 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure, 40°, 2—3 Atm. Wasserstoffaufnahme 19,8 Liter in $1^1/_2$ Stunden. Aufarbeitung wie oben. 65 Proc. *cis*-, 35 Proc. *trans*-Dekahydrochinolin.

3. *Hydrierung des sauren Chinolinoxalats in wäßriger Lösung.* Ansatz: 36 g Chinolinoxalat (entsprechend 21 g Chinolin), 1 g Platin als Gummi arabicum-Kolloid in 270 ccm Wasser, 40°, 2—3 Atm. Wasserstoffaufnahme 16,4 Liter in 3 Stunden, dann Stillstand (Theorie 18,4 Liter). Dementsprechend war ein Teil des Chinolins unangegriffen geblieben, ein Teil zu Tetrahydrochinolin hydriert worden; das in überwiegender Menge entstandene Dekahydrochinolin enthielt 10 Proc. *cis*-, 90 Proc. *trans*-Form.

4. *Hydrierung des Chinolins in vollkommen neutraler Lösung.* Ansatz: 10 g Chinolin, 1 g Platin als Kolloid in 120 ccm Wasser, 40°, 2—3 Atm. Wasserstoffaufnahme 3,7 Liter in

Digitized by Google

3 Stunden. (Theorie 3,4 Liter für 2 Mol H_2.) Ergebnis: Reines Py-Tetrahydrochinolin, das in Kältemischung krystallisiert und bei etwa +15° nicht vollständig auftaut. Auch die Erhöhung der Platinkonzentration (2 g Kolloid in 180 ccm Wasser) führte bei einem neuen Versuch zu demselben Ergebnis.

Py-Tetrahydrochinolin wird in neutraler Lösung mit Platinkolloid nicht weiterhydriert, wohl aber nach Zusatz von Platinchlorwasserstoffsäure.

Derivate der beiden isomeren Dekahydrochinoline.

Dithiocarbaminsaures Dekahydrochinolin. Gleiche Mengen Base und Schwefelkohlenstoff werden in ätherischer Lösung zusammengegeben. Der bei der Destillation der Base zurückgebliebene Kolbenrückstand und der flüssige Anteil geben dasselbe *cis*-Derivat. Schmelzpunkt 143°.

trans-Derivat Schmelzp. 120°. Bamberger gibt 120° an.

Pikrat. Aus gleichen Mengen Base und Pikrinsäure in ätherischer Lösung. *cis*-Pikrat Schmelzp. 142—145° (aus Alkohol).

trans-Pikrat Schmelzp. 158° (aus Alkohol). Sabatier gibt 149° an.

Phenylharnstoff. Aus gleichen Mengen Base und Phenylisocyanat in ätherischer Lösung. *cis*-Derivat Schmelzp. 163—165° (aus Alkohol).

trans-Derivat Schmelzp. 153—155° (aus Alkohol). Bamberger gibt 148° an.

Hydrochlorid. *cis*-Derivat Schmelzp. 226°.

3,703 mg Subst.: 3,030 mg AgCl.

$C_9H_{18}NCl$ Ber. Cl 20,23 Gef. Cl 20,22.

Benzoyldekahydrochinolin. Darstellung nach den Angaben von Bamberger aus dem festen Dekahydrochinolin und aus dem über das Hydrochlorid, Schmelzp. 218°, vorgereinigten flüssigen Dekahydrochinolin. Aus krystallisiertem Dekahydrochinolin: Schmelzp. 56°, umkrystallisiert aus hochsiedendem Petroläther.

0,1268 g Subst.: 6,35 ccm N_2 (17,5°, 748 mm).

$C_{16}H_{21}NO$ Ber. N 5,76 Gef. N 5,79.

Aus flüssigem Dekahydrochinolin: Schmelzp. 96°, umkrystallisiert aus hochsiedendem Petroläther.

4,233 mg Subst.: 1,2134 mg CO_2, 3,300 mg H_2O. — 4,106 mg Subst.: 0,211 ccm N_2 (18,6°, 731 mm).

Digitized by Google

$C_{16}H_{21}NO$	Ber.	C 78,95	H 8,71	N 5,76
		„ 78,20	„ 8,72	„ 5,78.

Oxydation des trans-Benzoyldekahydrochinolins. Schmelzp. 56°.

Die Oxydation wurde genau nach der von Bamberger und Williamson angegebenen Vorschrift mit Permanganat durchgeführt. Beim Aufarbeiten wurde in guter Ausbeute eine Säure erhalten, die in rohem Zustande bei 196°, nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Eisessig bei 202—203° schmolz.

Oxydation des cis-Benzoyldekahydrochinolins. Schmelzp. 96°.

Die wie bei der *trans*-Verbindung durchgeführte Oxydation verlief, wohl wegen der Schwerlöslichkeit der krystallisierten Benzoylverbindung, sehr schlecht und gab im Höchstfall 10 Proc. Ausbeute an einer in rohem Zustande bei 153°, aus etwa 50-proc. Essigsäure umkrystallisiert, bei 156° schmelzenden Säure.[1]) Der größte Teil der Benzoylverbindung war nicht angegriffen worden.

trans-Octohydrocarbostyril. Schmelzp. 151°.

Aus der *trans*-Cyclohexan-1-benzoylamido-2-propionsäure, Schmelzp. 202—203°, nach der Vorschrift von Bamberger mit konz. Salzsäure bei 160°.

Nach Bamberger mit Benzoylchlorid und Natronlauge umgesetzt, liefert es die Ausgangssäure vom Schmelzp. 202 bis 203° zurück (Mischschmelzpunkt).

cis-Octohydrocarbostyril. Schmelzp. 129°.

Aus der cis-Cyclohexan-1-benzoylamino-2-propionsäure, Schmelzp. 156°, mit konz. Salzsäure bei 160°, 5 Stunden.

Schmelzp. 129°. Leicht löslich in Wasser und Alkohol, schwer löslich in Äther. Wird am besten aus einer Mischung von Methylalkohol und Äther umkrystallisiert.

---

[1]) Die von Bamberger und Williamson ausgeführte Analyse stimmt bei der Schwerverbrennlichkeit der Substanz genügend genau auf Cyclohexan-1-benzoylamino-2-propionsäure.

Digitized by Google

Physikalische Konstanten des *cis*- und *trans*-Dekahydrochinolins.[1])

Die Reindarstellung des *cis*-Dekahydrochinolins erfolgte durch Verseifen der Benzoylverbindung, Schmelzp. 96°, mit konz. Salzsäure bei 130° während 4 Stunden. Eine Umlagerung tritt hierbei nicht ein.

(Auch beim Verseifen der Benzoylverbindung, Schmelzpunkt 56°, bei 200° wird das *trans*-Dekahydrochinolin, Schmelzp. 48°, unverändert in reinem Zustande zurückgewonnen.)

Das *trans*-Dekahydrochinolin wurde durch Umkrystallisieren aus niedrig siedendem Petroläther gereinigt und dann destilliert.

cis-Dekahydrochinolin. Siedep.$_{735}$ 205°; Schmelzp. etwa − 40°. $d_4^{56,0} = 0{,}9191$, $n_\alpha = 1{,}47409$, $n_{He} = 1{,}47681$, $n_\beta = 1{,}48318$, $n_\gamma = 1{,}48873$ bei 55,7°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{17}N^{II}$	42,76	42,96	0,70	1,12
Gef.	42,55	42,76	0,69	1,12
E M	−0,21	−0,20	−0,01	±0,00
E Σ	−0,15	−0,14	−1 Proc.	±0 Proc.

trans-Dekahydrochinolin. Siedep.$_{735}$ 203°; Schmelzp. 48°. $d_4^{55,5} = 0{,}9021$, $n_\alpha = 1{,}46917$, $n_{He} = 1{,}47190$, $n_\delta = 1{,}47827$, $n_\gamma = 1{,}48347$ bei 55,8°.

	M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. für $C_9H_{17}N^{II}$	42,76	42,96	0,70	1,12
Gef.	42,98	43,20	0,72	1,12
E M	+0,22	+0,24	+0,02	±0,00
E Σ	+0,16	+0,17	+3 Proc.	±0,0 Proc.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft danken wir für die Überlassung des zu den Hydrierungen erforderlichen Platins.

[1]) Die optischen Bestimmungen hat Herr cand. chem. P. Heimke im Marburger Chemischen Institut bei Herrn Geheimrat v. Auwers ausgeführt.

Digitized by Google

Über intramolekulare Alkylierung bei der Bromierung δ,ε-ungesättigter Ketobasen;

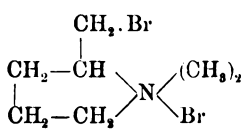
von *C. Mannich* und *Th. Gollasch.*

[Aus dem Pharmazeut. Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 22. Dezember 1926.)

Nach den Untersuchungen von Merling[1]) entsteht bei der Einwirkung von Brom auf das sog. Dimethylpiperidin, *ein 4,5-ungesättigtes Amin* (I), aus dem intermediär gebildeten Additionsprodukt durch „intramolekulare Alkylierung" das bromwasserstoffsaure Salz einer quartären Base. Willstätter[2]) hat nachgewiesen, daß dabei nicht ein Piperidinderivat entsteht, wie Merling annahm, sondern ein Pyrrolidinderivat (II). Kürzlich haben Mannich

I $(CH_3)_2N.CH_2.CH_2.CH_2.CH{=}CH_2$

II 

und Sutter[3]) gezeigt, daß aus den Bromierungsprodukten *δ,ε-ungesättigter Aminosäuren* heterocyclische Substanzen erhalten werden können. In der vorliegenden Abhandlung wird die Einwirkung von Brom auf ungesättigte Aminoketone und Aminoketonsäureester untersucht, bei welchen *die doppelte Bindung sich ebenfalls in 4,5-Stellung zum Stickstoff* befindet.

Es sei vorweggenommen, daß auch bei derartigen Substanzen unter intramolekularer Alkylierung stickstoffhaltige Ringsysteme entstehen.

Basen geeigneter Struktur, z. B. das 1-Dimethylamino-2-allyl-butanon(3) (III) und das 1-N-Piperidino-2-allyl-butanon(3) (IV) können nach der von Mannich und Bauroth[4]) angegebenen Synthese aus allylacetessigsaurem Amin und Formaldehyd bereitet werden.

[1]) B. **19**, 2629 (1886).
[2]) B. **33**, 365 (1900).
[3]) B. **58**, 1325 (1925).
[4]) B. **57**, 1109 (1924).

Digitized by Google

Läßt man z. B. auf das Dimethylamino-allyl-butanon (III) in Chloroformlösung Brom einwirken, so findet momentan Entfärbung statt, und alsbald scheidet sich aus der Lösung ein fester Stoff ab, der sich als das bromwasserstoffsaure Salz einer quartären Base erweist. Es ist somit anzunehmen, daß das primäre Bromadditionsprodukt unter intramolekularer Alkylierung in ein Pyrrolidinderivat (V) übergegangen ist. Tatsächlich ist eins der beiden Bromatome ionisiert, das andere organisch gebunden, und zwar ziemlich fest, wie auch Willstätter in dem von ihm bearbeiteten Falle gefunden hatte. Das Salz erwies sich als einheitlich, obgleich der Theorie nach bei der Ringschließung 2 Stereoisomere (cis-trans) hätten entstehen können.

Nicht so glatt verläuft die Einwirkung von Brom auf das *freie* Piperidino-allyl-butanon (IV). Bromiert man jedoch das bromwasserstoffsaure Salz, so läßt sich der Verlauf der Reaktion gut verfolgen. Das Salz addiert 2 Atome Brom, und es entsteht zunächst das bromwasserstoffsaure Salz einer tertiären Base, die zwei organisch gebundene Bromatome enthält (VI). Macht man aus dem Salz mit Natronlauge die bromhaltige Base frei, so erhält man sie zunächst in Form eines schweren ätherlöslichen Öls. Dieses verwandelt sich nach einiger Zeit in eine Krystallmasse, die sich nun nicht mehr in Äther, wohl aber in Wasser löst; es ist das bromwasserstoffsaure Salz einer quartären Base entstanden (VII).

III $CH_3.CO.CH\begin{cases}CH_2.CH{=}CH_2\\CH_2.N(CH_3)_2\end{cases}$ IV $CH_3.CO.CH\begin{cases}CH_2.CH{=}CH_2\\CH_2.NC_5H_{10}\end{cases}$

V $H_3C.CO.\underset{\displaystyle H_3C.CO.CH-CH_2}{\overset{\displaystyle CH_2-CH.CH_2Br}{\overset{|}{\underset{|}{}}}}N(CH_3)_2Br$ VI $CH_3.CO.CH(CH_2.CHBr.CH_2Br).CH_2.N(C_5H_{10})\cdot HBr$

VII $CH_3.CO.CH(CH_2Br)-CH_2-N(Br)(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)CH_2$

VIII $CH_2Br.CO.CH(CH_2.CH{:}CH_2).CH_2.N(C_5H_{10})\cdot HBr$ IX $CO(CH_2-CH(CH_2.CH{:}CH_2))-CH_2-N(Br)(CH_2-CH_2-CH_2-CH_2)CH_2$

Digitized by Google

Läßt man auf das *freie* Piperidino-allyl-butanon 2 Atome Brom einwirken, so findet nicht ausschließlich Addition an die doppelte Bindung statt, vielmehr verläuft nebenher in erheblichem Maße ein Substitutionsvorgang. Als unerwartetes Reaktionsprodukt erhält man ein Salz, dem die Formel VIII zukommen dürfte; d. h. es hat Bromsubstitution benachbart zur Carbonylgruppe stattgefunden. Alkalien scheiden aus der Lösung dieses Salzes ein Öl ab, das sich außerordentlich rasch, offenbar unter intramolekularer Alkylierung, in das Salz einer quartären Base verwandelt. Unter Bildung eines Pyrrolidonringes dürfte dabei ein Salz der Strukturformel IX entstehen. Mit der weiteren Untersuchung des Reaktionsverlaufs sind wir beschäftigt.

Auch bei *δ,ε-ungesättigten Aminoketonsäureestern* von der Struktur der Formeln X und XI führte die Einwirkung von Brom zu einer intramolekularen Alkylierung.

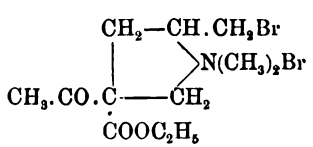
Diese Ketoesterbasen erhält man ziemlich leicht, wenn man molekulare Mengen von Allylacetessigester mit Formaldehyd und Dimethylamin bzw. Piperidin kurze Zeit schüttelt. Sie bilden im Vakuum unzersetzt destillierbare Öle, die leicht durch verseifende Agenzien, schon durch Wasser, unter Abspaltung der basischen Gruppe zerlegt werden. Sie lassen sich zu Alkoholbasen reduzieren, die weit beständiger sind. Mit salzsaurem Hydroxylamin entstehen keine normalen Oxime, vielmehr wird der Dimethylamin- bzw. Piperidinrest abgespalten.

Wenn man auf diese Aminoketonsäureester (X und XI) in Chloroformlösung Brom einwirken läßt, so werden zwei Atome aufgenommen; aus dem Verdunstungsrückstand lassen sich in befriedigender Ausbeute (80 bzw. 33 Proc.) krystallinische Substanzen isolieren, die nicht mehr die primären Bromadditionsprodukte sind, sondern bereits den Charakter von bromwasserstoffsauren Salzen haben. Man muß wieder annehmen, daß intramolekulare Alkylierung stattgefunden hat unter Bildung von Salzen der Formeln XII bzw. XIII.

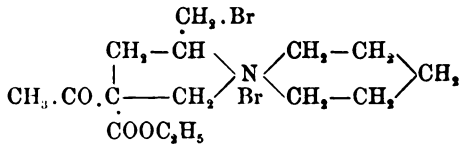
X $CH_3-CO-C(CH_2-CH=CH_2)(COOC_2H_5)-CH_2-N(CH_3)_2$

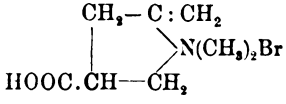
XI $CH_3-CO-C(CH_2-CH=CH_2)(COOC_2H_5)-CH_2-N(C_5H_{10})$

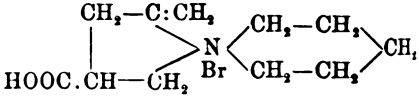
XII

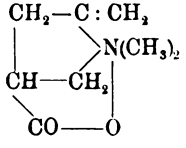


Digitized by Google

XIII 

XIV 

XV 

XVI 

XVII $CH_3.\overset{+}{C}H(OH).\overset{+}{C}H(C_2H_5).CH_2.NC_5H_{10}$

Das in der Seitenkette befindliche Brom ist wiederum ziemlich reaktionsträge; es läßt sich durch Hydrierung mit Palladium und Wasserstoff nicht entfernen. Die Einwirkung von feuchtem Silberoxyd in der Kälte und von Silberacetat in der Siedehitze lieferte keine brauchbaren Ergebnisse. Hingegen konnte beim Stehenlassen mit verdünnten Alkalien in der Kälte eine nicht uninteressante Spaltung beobachtet werden. Es trat „Säurespaltung" ein, und unter Verlust der Acetylgruppe und Austritt von Bromwasserstoff entstanden bromwasserstoffsaure Salze von Aminocarbonsäuren (XIV, XV). Die Salze reagieren gemäß dieser Konstitution stark kongosauer. Der ungesättigte Charakter ließ sich im Falle der Dimethylaminverbindung (XIV) durch Hydrierung nachweisen, die allerdings nur schwierig erfolgte.

Die durch Ausfällung des Bromions durch feuchtes Silberoxyd entstehenden Lösungen der freien quartären Ammoniumbasen hinterlassen beim Eindunsten die zugehörigen Betaine (XVI). Sie reagieren in wäßriger Lösung neutral.

Nach den Erfolgen bei den Ketobasen lag es nahe, zu versuchen, die zugehörigen δ,ε-ungesättigten Alkoholbasen in Bromadditionsprodukte zu verwandeln und diese durch intramolekulare Alkylierung in heterocyclische Verbindungen überzuführen. Dieses Vorhaben konnte nicht durchgeführt werden, da die Beschaffung einheitlicher Alkoholbasen auf

Digitized by Google

beträchtliche Schwierigkeiten stieß. Bei der Reduktion der Ketobasen, z. B. des 1-N-Piperidino-2-allyl-butanon (3) (IV), entsteht nämlich ein neues (2.) asymmetrisches Kohlenstoffatom, so daß die erhaltene Alkoholbase (XVII) nicht einheitlich ist, sondern eine Mischung von 2 Diastereisomeren. Eine gute Methode zur Trennnng der Stereoisomeren konnte nicht gefunden werden, sie gelingt einigermaßen durch fraktionierte Krystallisation der Benzoesäureester. Eine Anlagerung von Brom an das *Gemisch* der beiden Isomeren schien aber einen Erfolg nicht zu versprechen. Denn bei der Bromaddition wird abermals ein Kohlenstoffatom asymmetrisch; es war daher ein recht kompliziertes Gemisch von Bromierungsprodukten zu erwarten und demgemäß die Aussicht auf die Gewinnung einheitlicher Substanzen nur gering.

Beschreibung der Versuche.

N-Dimethyl-2-brommethyl-4-aceto-pyrrolidiniumbromid (V).

7,8 g (0,05 Mol.) Dimethylamino-2-allyl-butanon (3) vom Siedep.$_{14}$ 76—78° (III)[1]) wurden nach Verdünnung mit 10 ccm Chloroform unter guter Kühlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform (1 ccm = 0,2 g Brom) in kleinen Portionen versetzt, bis die Bromfarbe bestehen blieb. Dies war nach Verbrauch von 2 Atomen Brom (8,0 g) der Fall. Während der Bromierung schied sich allmählich das Bromierungsprodukt krystallinisch ab. Nach Zusatz von je 20 ccm Aceton und Äther wurde das Salz abfiltriert, mit wenig Aceton nachgewaschen und aus absolutem Alkohol (1:4) umkrystallisiert. Der Körper stellte weiße Krystallrosetten dar, die leicht in Wasser, sehr schwer in Aceton löslich waren. Sie schmolzen bei 191° unter Aufschäumen. Ausbeute 80 Proc. der Theorie. Die wäßrige Lösung wurde durch Alkalien nicht verändert; Silbernitratlösung fällte sofort Silberbromid.

---

[1]) Ar. **264**, 746 (1926).

Digitized by Google

0,1643 g Subst.: 0,2055 g CO_2, 0,0837 g H_2O. — 0,2059 g Subst.: 0,2446 g AgBr (Carius). — 0,1895 g Subst.: 12,06 ccm $^n/_{20}$-$AgNO_3$-Lösung.

$C_9H_{17}NOBr_2$	Ber. C 34,29	H 5,44	Br 50,75	Br-Ion 25,38
	Gef. „ 34,1	„ 5,7	„ 50,6	„ 25,4.

Bromid des 1-N-Piperidino-2-dibrompropyl-(2,3)-butanon (3) (VI).

8,2 g (0,03 Mol.) aus Essigester umkrystallisiertes bromwasserstoffsaures Piperidino-allylbutanon [1]) vom Schmelzpunkt 118° (IV) wurden in 10 ccm Wasser gelöst und unter guter Kühlung mit einer Lösung von Brom in Chloroform (1 ccm = 0,1 g Brom) in Anteilen von etwa 1 ccm versetzt. Nach jedem Bromzusatz wurde so lange geschüttelt, bis die Bromfarbe vollständig verschwunden war. Nach Zugabe der theoretischen Brommenge (4,8 g = 0,03 Mol.) blieb die Bromfarbe bestehen. Die abgetrennte Chloroformschicht hinterließ bei der Verdunstung an der Luft eine butterweiche Krystallmasse, die sich von den letzten Anteilen Chloroform durch mehrfaches Anrühren mit Äther befreien ließ. Der lufttrockene Rückstand betrug 11 g. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol erhielt man farblose Täfelchen vom Schmelzp. 144°, die in Wasser und Alkohol schwer löslich waren.

0,1736 g Subst.: 0,2115 g CO_2, 0,0782 g H_2O. — 0,1933 g Subst.: 0,2509 g AgBr.

$C_{12}H_{22}ONBr_3$	Ber. C 33,03	H 5,09	Br 55,00
	Gef. „ 33,2	„ 5,0	„ 55,2.

Natronlauge scheidet zunächst die bromhaltige Base ölig ab, sie lagert sich aber ziemlich rasch in das Salz einer quartären Base um. Es gelingt bei *bei sehr raschem Arbeiten,* etwa 70 Proc. der Base in Äther überzuführen, bei dessen Verdunstung sich allmählich das quartäre Bromid ausscheidet.

Spiro-(2-brommethyl-4-aceto-1-pyrrolidinium)-1-piperidiniumbromid (VII).

11,0 g (0,025 Mol.) bromwasserstoffsaures Piperidinodibrompropyl-butanon (VI) wurden staubfein zerrieben und

[1]) Ar. 264, 746 (1926).

Digitized by Google

in einem Scheidetrichter mit 22 g eiskaltem Wasser angeschüttelt. Nach Übergießen mit 30 ccm Äther erfolgte Zusatz einer eiskalten Lösung von 1,1 g (0,028 Mol.) Natriumhydroxyd in 10 ccm Wasser in mehreren Portionen; nach jedem Zusatz wurde das Gemisch schnell so lange umgeschwenkt, bis die wäßrige Flüssigkeit sich wieder geklärt hatte. Nach Zugabe der letzten Portion Natronlauge war das Salz fast vollständig in Lösung gegangen. Der sofort abgetrennte Äther hinterließ beim Verdunsten an der Luft einen dicken Sirup, der im Exsiccator allmählich zu einer kompakten Krystallmasse erstarrte. Dieselbe war nunmehr in Wasser, nicht aber in Äther löslich. Ihre wäßrige Lösung wurde durch Alkalien nicht getrübt, mit Silbernitratlösung gab sie einen Niederschlag von Silberbromid. Durch Umkrystallisieren aus einer Alkohol–Acetonmischung erhielt man strahlig gruppierte Schuppen vom Schmelzp. 189°, die leicht in Wasser, kaum in Aceton löslich waren.

0,1550 g Subst.: 0,1643 g AgBr. — 0,1529 g Subst.: 0,2282 g CO_2, 0,0816 g H_2O.

$C_{12}H_{21}ONBr_2$	Ber. C 40,56	H 5,96	Br 45,02
	Gef. „ 40,7	„ 6,0	„ 45,1.

Bromid des 1-N-Piperidino-2-allyl-4-brom-butanon (3) (VIII).

3,9 g (0,02 Mol.) reines aus dem bromwasserstoffsauren Salz abgeschiedenes Piperidino-allyl-butanon vom Siedep.$_{12}$ 121° wurden in Chloroformlösung mit einer Lösung von Brom in Chloroform (1 ccm = 0,2 g Brom) bis zur Aufnahme von 2 Atomen Brom (3,2 g) in kleinen Portionen unter guter Kühlung versetzt. Die Bromaufnahme geschah momentan; dabei färbte sich die Lösung allmählich gelblich. Der beim Verdunsten des Chloroforms im Vakuum hinterbliebene gelbe Sirup wurde durch Anrühren mit Äther möglichst von Chloroform befreit und schließlich mit alkoholhaltigem Essigester angerührt. Dabei schieden sich 2,2 g krystallinisch ab. Dieser Teil erwies sich als ein Gemisch zweier bromwasserstoffsaurer Salze, die durch Anrühren mit wenig Eiswasser getrennt werden konnten. Der kleinere, ungelöst

Digitized by Google

bleibende Anteil erwies sich als das oben beschriebene bromwasserstoffsaure Salz des Piperidino-dibrompropyl-butanon vom Schmelzp. 144° (VI).

Den leicht löslichen Teil fassen wir als das in der Überschrift genannte Salz (VIII) auf. Nach dem Eintrocknen der Lösung im Vakuum wurde der Rückstand aus Isopropylalkohol umkrystallisiert. Man erhielt so farblose, zu Rosetten zusammengelagerte Tafeln vom Schmelzp. 160—161°, die in Alkohol leicht, in Aceton schwer löslich waren. Die wäßrige Lösung gab mit Silbernitratlösung einen Niederschlag von Silberbromid; durch Alkalien wurde sie milchig getrübt, die Trübung verschwand aber nach kurzer Zeit wieder, offenbar indem die tertiäre Base in das Salz einer quartären Base überging. Für den ungesättigten Charakter sprach die Entfärbung von Kaliumpermanganat in sodaalkalischer Lösung.

0,1535 g Subst.: 0,2273 g CO_2, 0,0806 g H_2O. — 0,1669 g Subst.: 0,1768 g AgBr.

$C_{12}H_{21}ONBr$	Ber.	C 40,56	H 5,96	Br 45,02
	Gef.	„ 40,4	„ 5,9	„ 45,1.

Das Salz ließ sich mit Palladium und Wasserstoff hydrieren, wobei unter Aufnahme von 4 Atomen Wasserstoff das Brom als Bromwasserstoff herausgenommen wurde. Es gelang aber nicht, das Hydrierungsprodukt krystallinisch zu gewinnen.

Spiro-(3-allyl-4-oxo-1-pyrrolidinium)-1-piperidinium-bromid (IX).

Zu seiner Darstellung wurde aus dem vorstehend beschriebenen bromwasserstoffsauren Salz (VIII) mit der berechneten Menge stark abgekühlter Natronlauge die Base in Freiheit gesetzt und sofort mit Äther aufgenommen. Der sogleich abgetrennte Äther hinterließ eine bald krystallisierende Masse in einer Ausbeute von 50 Proc. der Theorie. Durch Umkrystallisieren aus absolutem Alkohol erhielt man Schuppen vom Schmelzp. 217°, die in Alkohol schwer, in Wasser leicht löslich waren. Die wäßrige Lösung enthielt Bromionen und wurde durch Alkalien nicht verändert.

0,1210 g Subst.: 0,0824 g AgBr (Carius). — 0,1235 g Subst.: 0,2368 g CO_2, 0,0802 g H_2O.

Digitized by Google

$C_{12}H_{20}ONBr$	Ber.	C 52,54	H 7,36	Br 29,16
	Gef.	„ 52,3	„ 7,3	„ 29,0.

α-Dimethylaminomethyl-α-allyl-acetessigsäure-äthylester (X).

Zu 11,5 g (0,25 Mol.) Dimethylamin in 33-proc. wäßriger Lösung wurden unter Kühlung allmählich 25 g (0,25 Mol.) 30-proc. Formaldehydlösung und schließlich in einer Portion 43 g (0,25 Mol.) Allylacetessigester zugesetzt. Nach viertelstündigem Schütteln wurde das Gemisch mit konz. Salzsäure unter bester Kühlung neutralisiert; die neutralen Bestandteile wurden zunächst mit Äther ausgeschüttelt, die basischen sodann mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert, wobei die Hauptmenge bei 128—130° unter 15 mm Druck überging. Ausbeute 27 g = 48 Proc. der Theorie. Die Base stellte ein eigenartig riechendes Öl dar, das sich in Wasser kaum löste; es ließ sich unzersetzt nicht längere Zeit aufbewahren.

Das *bromwasserstoffsaure Salz* krystallisiert aus Aceton in glänzenden Schüppchen vom Schmelzp. 134°, die in Wasser und Alkohol leicht löslich sind.

0,1951 g Subst.: 12,79 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$-Lösung. — 0,1263 g Subst.: 0,2154 g CO_2, 0,0825 g H_2O.

$C_{12}H_{22}O_3NBr$	Ber.	C 46,74	H 7,20	Br 25,94
	Gef.	„ 46,5	„ 7,3	„ 26,2.

N-Dimethyl-2-brommethyl-4-aceto-4-carbäthoxy-pyrrolidiniumbromid (XII).

Zu der Lösung von 11,5 g (0,05 Mol.) (Dimethylaminomethyl)-allyl-acetessigester (X) in 10 ccm Chloroform wurde unter guter Kühlung in Portionen von etwa 1 ccm eine Chloroform-Bromlösung (1 ccm = 0,3 g Brom) bis zum Bestehenbleiben der Bromfarbe zugefügt. Die Bromierung war nach Aufnahme von 2 Atomen Brom (8 g) beendet. Beim Abdunsten des Chloroforms im Vakuum hinterblieb ein dicker Krystallbrei, aus dem sich nach Zusatz von 10 ccm Aceton und 20 ccm Äther mit einiger Mühe 80 Proc. des Bromierungsproduktes krystallinisch isolieren

Digitized by Google

ließen. Der Körper krystallisierte aus absolutem Alkohol in weißen Drusen, die bei 168° unter Aufschäumen schmolzen. Die wäßrige Lösung wurde durch Alkalien nicht verändert, mit Silbernitratlösung gab sie sofort einen Niederschlag von Silberbromid. Von den zwei Bromatomen war eins ionisiert.

0,1714 g Subst.: 0,2327 g CO_2, 0,0857 g H_2O. — 0,1998 g Subst.: 0,1948 g AgBr (Carius). — 0,1878 g Subst.: 9,76 ccm $^n/_{20}$-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{12}H_{21}O_3NBr_2$	Ber.	C 37,21	H 5,47	Br 41,30	Br-Ion 20,65
	Gef.	„ 37,0	„ 5,6	„ 41,5	„ 20,8.

N-Dimethyl-2-methylen-4-carboxy-pyrrolidiniumbromid (XIV).

7,8 g (0,02 Mol.) des vorstehend beschriebenen Salzes (XII) blieben 5 Tage in einer verschlossenen Flasche mit 250 ccm 3-proc. Barytwasser (0,044 Mol.) stehen. Sodann wurde die entstandene Essigsäure nach Ansäuern mit Schwefelsäure abdestilliert, der Destillationsrückstand durch Schwefelsäure von Bariumverbindungen genau befreit und das Filtrat vom Bariumsulfat auf dem Wasserbade bis auf etwa 10 ccm eingedampft. Im Exsiccator krystallisierte das Reaktionsprodukt rasch in farblosen Prismen aus, die bei 184,5° unter Aufschäumen schmolzen. Die Krystalle waren leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in Aceton löslich. Ihre wäßrige Lösung reagierte stark kongosauer, Alkalien veränderten sie nicht, Silbernitratlösung fällte sofort Silberbromid.

0,1362 g Subst.: 0,1084 g AgBr. — 0,1533 g Subst.: 0,2300 g CO_2, 0,0848 g H_2O.

$C_8H_{14}O_2NBr$	Ber.	C 40,67	H 5,98	Br 33,86
	Gef.	„ 40,9	„ 6,2	„ 33,9.

N-Dimethyl-2-methyl-4-carboxy-pyrrolidiniumbromid.

Die Hydrierung des vorstehenden Bromids beim Schütteln mit Palladium in einer Wasserstoffatmosphäre erfolgte nur sehr langsam und nicht vollständig. Das Hydrierungsprodukt krystallisierte aus heißem, absolutem Alkohol in farblosen Prismen vom Schmelzp. 197°, die sich leicht in Wasser, schwer in Methylalkohol, kaum in Aceton lösten.

Digitized by Google

Die wäßrige Lösung reagierte kongosauer, durch Silbernitratlösung wurde Silberbromid gefällt, Alkalien gaben keine Fällung.

0,1208 g Subst.: 0,1797 g CO_2, 0,0729 g H_2O. — 0,1513 g Subst.: 0,1203 g AgBr.

$C_8H_{16}O_2NBr$	Ber. C 40,33	H 6,78	Br 33,57
	Gef. „ 40,6	„ 6,8	„ 33,8.

Das gleiche Salz kann auch aus dem nachstehend beschriebenen Betain erhalten werden, indem man dieses in wäßriger Lösung mit Palladium und Wasserstoff hydriert, dann Bromwasserstoff zusetzt und zur Krystallisation eindunstet.

Betain des N-Dimethyl-2-methylen-4-carboxy-pyrrolidiniumhydroxyds (XVI).

Das N-Dimethyl-2-methylen-4-carboxy-pyrrolidiniumbromid (XIV) wurde in wäßriger Lösung durch allmähliche Zugabe von etwas mehr als der berechneten Menge frisch gefälltem, sorgfältig ausgewaschenem Silberoxyd entbromt. Das silberfreie Filtrat trocknete im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd zu einem krystallinischen Pulver ein. Dieses wurde mit Aceton abgewaschen und in möglichst wenig Isopropylalkohol in der Siedehitze gelöst. Im Eisschrank krystallisierte der Körper langsam in weißen runden Platten aus, die bei 189—190° unter Aufschäumen schmolzen. Sie waren leicht löslich in Wasser, etwas schwerer in Alkohol, kaum in Aceton. Die wäßrige Lösung reagierte neutral.

0,1690 g Subst.: 0,3823 g CO_2, 0,1271 g H_2O.

$C_8H_{13}O_2N$	Ber. C 61,89	H 8,45
	Gef. „ 61,7	„ 8,4.

α-N-Piperidinomethyl-α-allyl-acetessigsäureäthylester (XI).

21,5 g (0,25 Mol.) Piperidin wurden mit 10 g Wasser gemischt und unter guter Kühlung allmählich mit 25 g (0,25 Mol.) 30-proc. Formaldehydlösung versetzt. Zu dem Gemisch wurden in einer Portion 43 g (0,25 Mol.) Allylacetessigester zugegeben, die Kondensation durch kräftiges

Digitized by Google

Schütteln eingeleitet und das Schütteln etwa 10 Minuten fortgesetzt. Das nun unter Kühlung durch hineingeworfene Eisstückchen mit konz. Salzsäure gegen Kongo neutralisierte Reaktionsgemisch wurde von den neutralen Bestandteilen durch Ausschütteln mit Äther befreit. Die basischen Bestandteile wurden sodann mit Kaliumcarbonat in Freiheit gesetzt, mit Äther aufgenommen und im Vakuum destilliert. Nach einem Vorlauf von Methylenbispiperidin ging die neue Base unter 12 mm Druck bei 162° über. Die Ausbeute betrug 45 Proc. der Theorie. Die Ketoesterbase stellte eine wasserhelle Flüssigkeit von schwachem, eigenartigem Geruch dar, die sich in Wasser kaum löste; sie war nur kurze Zeit unverändert haltbar. Die Salze krystallisierten sehr schlecht.

0,1511 g Subst.: 0,3744 g CO_2, 0,1295 g H_2O.

$C_{15}H_{25}O_3N$	Ber. C 67,36	H 9,43
	Gef. „ 67,6	„ 9,6.

Spiro-(2-brommethyl-4-aceto-4-carbäthoxy-1-pyrrolidinium)-1-piperidiniumbromid (XIII).

26,7 g (0,1 Mol.) Piperidinomethyl-allyl-acetessigester wurden in 25 ccm Chloroform gelöst und unter guter Kühlung bromiert, indem in Portionen von 1 ccm eine Chloroform-Bromlösung (1 ccm = 0,3 g Brom) zugefügt wurde. Das Brom wurde momentan aufgenommen; gegen Ende der Operation färbte sich die Lösung gelblich. Nach Aufnahme von 2 Atomen Brom (16 g) blieb die Bromfarbe bestehen, was an der Gelbfärbung des Schaumes beim Schütteln zu erkennen war. Der beim Abdestillieren des Chloroforms im Vakuum erhaltene Sirup blieb, nachdem er durch Anrühren mit Äther möglichst von Chloroform befreit worden war, unter frischem Äther über Nacht stehen. Am nächsten Tage wurde der Äther abgegossen und der Sirup mit einer Mischung von 2 Teilen Aceton und 1 Teil Äther angerührt. Dabei schied sich ein Teil des Reaktionsproduktes (14 g = 33 Proc. der Theorie) krystallinisch ab; der in Lösung gegangene Rest blieb nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels hartnäckig schmierig. Die Krystalle wurden mit

Digitized by Google

Aceton nachgewaschen und aus absolutem Alkohol (1:8) umkrystallisiert. Es waren farblose Tafeln, die bei 189° unter Gasentwicklung schmolzen. Sie lösten sich leicht in Wasser, schwer in Methylalkohol, kaum in Aceton. Die wäßrige Lösung wurde durch Alkalien nicht verändert, Silbernitratlösung fällte sofort Silberbromid.

0,2234 g Subst.: 0,3472 g CO_2, 0,1179 g H_2O. — 0,1881 g Subst.: 4,9 ccm N (20,5°, 754 mm). — 0,2124 g Subst.: 0,1882 g AgBr (Carius).

$C_{15}H_{25}O_2NBr_2$	Ber. C 42,15	H 5,9	N 3,28	Br 37,42
	Gef. „ 42,4	„ 5,9	„ 3,0	„ 37,7.

Spiro-(2-methylen-4-carboxy-1-pyrrolidinium)-1-piperidinium-bromid (XV).

6,5 g (0,015 Mol.) des vorstehenden Bromids (XIII) wurden in Wasser gelöst und in einer verschlossenen Flasche mit 175 ccm 3,2-proc. Barytwasser (0,033 Mol.) 5 Tage stehen gelassen. Darauf wurde aus der mit Schwefelsäure angesäuerten Lösung (Kongo) die entstandene Essigsäure mit Wasserdampf abdestilliert. Der Destillationsrückstand wurde nun mittels Schwefelsäure von Bariumverbindungen genau befreit und das Filtrat auf dem Wasserbade bis auf 5 ccm eingeengt. Aus der im Vakuumexsiccator über Kaliumhydroxyd aufbewahrten Lösung krystallisierte langsam das Reaktionsprodukt aus. Der Körper ließ sich aus wasserfreiem Isopropylalkohol umkrystallisieren und stellte farblose Tafeln dar, die bei 174° unter Gasentwicklung schmolzen. Die wäßrige Lösung reagierte stark *kongosauer*, durch verdünnte Alkalien wurde sie nicht verändert, Silbernitratlösung fällte sofort Silberbromid.

0,1588 g Subst.: 0,2771 g CO_2, 0,0938 g H_2O. — 0,1509 g Subst.: 10,88 ccm $^n/_{20}$-$AgNO_3$-Lösung.

$C_{11}H_{18}O_2NBr$	Ber. C 47,81	H 6,57	Br 28,95
	Gef. „ 47,6	„ 6,6	„ 28,8.

Betain des Spiro-(2-methylen-4-carboxy-1-pyrrolidinium)-1-piperidiniumhydroxyds.

2,5 g des vorstehend beschriebenen Bromids wurden in 5 ccm Wasser gelöst und mit etwas mehr als der be-

Digitized by Google

rechneten Menge frisch gefälltem, ausgewaschenem Silberoxyd in kleinen Portionen versetzt. Das brom- und silberfreie, im Vakuum bis auf etwa 5 ccm eingeengte Filtrat trocknete über Kaliumhydroxyd vollständig ein. Die pulverige Krystallmasse wurde mit etwas Aceton abgewaschen, in möglichst wenig absolutem Alkohol in der Wärme gelöst und die Lösung in einem Schälchen in einen leeren Exsiccator, in dem eine Schale mit trocknem Äther sich befand, gestellt. Nach 24 Stunden war der größere Teil der gelösten Substanz wieder auskrystallisiert; die Krystalle wurden möglichst rasch abgesaugt und mit etwas Aceton nachgewaschen. Es waren Tafeln, die bei 87—88° schmolzen. Sie waren leicht in Wasser, schwerer in Alkohol, kaum in Aceton löslich. Die wäßrige Lösung reagierte neutral.

Zur Analyse wurden die sehr hygroskopischen Krystalle fein gepulvert im Vakuum zunächst bei 64°, später bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Dabei nahmen sie 16,6 Proc. an Gewicht ab; einem Gehalt von 2 Molekülen Wasser entsprechen 15,6 Proc. Gewichtsabnahme.

0,1338 g Subst.: 0,3316 g CO_2, 0,1058 g H_2O.

$C_{11}H_{17}NO_2$	Ber. C 67,64	H 8,78
	Gef. „ 67,6	„ 8,9.

Synthesen von Aminosäuren;

von *A. Skita* und *C. Wulff.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem organischen Institut der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 27. Dezember 1926.)

Wie wir vor kurzem gezeigt haben[1]), bildet sich aus Benzal-cyclohexylamin (I) und Brenztraubensäure ein farbloses Kondensationsprodukt von der Zusammensetzung

[1]) B. 59, 2683 (1926).

Digitized by Google

$C_{16}H_{19}O_2N$ vom Schmelzp. 144°, welches besonders gegen Säuren und Alkalien sehr empfindlich ist. Die weitere Untersuchung dieser Substanz ergab, daß sie unter der Wirkung einer intensiven Hydrierung bei großer Platinkonzentration nur zum kleineren Teile hydrolytisch zersetzt wird und zum überwiegenden Teile unter Aufnahme von 2 Mol Wasserstoff in eine äußerst beständige, farblose Substanz übergeht. Diese in Säuren und Alkalien lösliche Verbindung ist die Carbonsäure einer sekundären Base, wie an der Nitrosoverbindung und dem Hydrochlorid ihres stark basischen Methylesters erkannt wurde. Die Aminosäure besitzt die Zusammensetzung $C_{16}H_{23}O_2N$, einer Cyclohexylamino-phenylpropancarbonsäure (II).

$$\begin{matrix} CH_3 . CO . COOH \\ (I)\ C_6H_5CH{=}N . C_6H_{11} \end{matrix} \xrightarrow{-H_2O} C_{16}H_{19}O_2N \xrightarrow{+2H_2} C_{16}H_{23}O_2N\ (II)$$

Diese Reaktion ist ziemlich allgemeiner Art, denn als an Stelle des Benzaldehyds der Isovaleraldehyd in Form einer Schiffschen Base des Isovaleral-cyclohexylamins (III) in gleicher Weise mit Brenztraubensäure in Reaktion gebracht wurde, trat auch hier Reaktion ein. Zwar ließ sich in diesem Falle ein Kondensationsprodukt nicht isolieren, doch gab das Reaktionsgemisch, der katalytischen Hydrierung unterworfen, eine Aminosäure von der Zusammensetzung $C_{14}H_{27}O_2N$, einer Cyclohexylamino-heptancarbonsäure (IV)

$$\begin{matrix} CH_3 . CO . COOH \\ (III)\ C_4H_9CH{=}N . C_6H_{11} \end{matrix} \xrightarrow[+2H_2]{-H_2O} C_{14}H_{27}O_2N\ (IV)$$

Bei dem Versuch, auf diese Weise aus dem Kondensationsprodukt von Acetal-cyclohexylamin (V) und Brenztraubensäure zu der entsprechenden Amino-butancarbonsäure zu gelangen, wurde unter denselben Bedingungen ein anderes Resultat erhalten. Es entstand bei der Hydrierung des Reaktionsgemisches ausschließlich die viel einfachere Aminosäure $C_9H_{17}O_2N$, welche wir durch ihre synthetische Herstellung aus 1-Brompropionsäure und Cyclohexylamin als 1-N-Cyclohexyl-alanin erkannt haben. Zur völligen Identifizierung wurde diese Aminosäure noch überdies mit Fluoren

Digitized by Google

decarboxyliert[1]) und so in N-Äthyl-cyclohexylamin überführt, was durch die physikalischen Konstanten der Base und ihrer Salze noch besonders festgestellt wurde.[2])

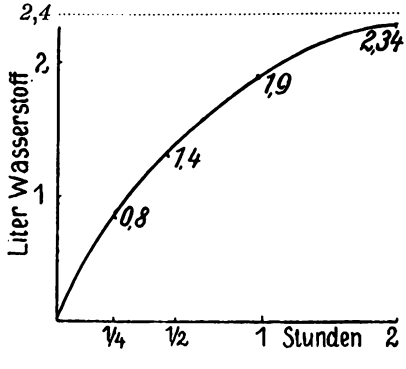
Das Entstehen des N-Cyclohexyl-alanins bei dieser Reaktion kann nicht anders gedeutet werden, als daß bei Einwirkung der Brenztraubensäure auf Acetal-cyclohexylamin der Acetaldehyd aus der Schiffschen Base durch die Brenztraubensäure verdrängt und die so entstehende Iminosäure(VI) bzw. Oxyaminosäure (VII) bei der katalytischen Reduktion zu N-Cyclohexyl-alanin (Va) reduziert wird.

$$\begin{array}{lll} & CH_3COCOOH & \xrightarrow{+H_2O} \quad CH_3 . C(OH)COOH \\ (V)\ CH_3CH{=}N . C_6H_{11} & & \quad\quad\quad\

Brenztraubensäure nur ein Ausnahmefall ist oder ob ihr eine allgemeinere Bedeutung zukommt. Aus diesem Grunde wurde zunächst das Propanal-cyclohexylamin mit Brenztraubensäure in alkoholische Lösung gebracht, wobei selbst bei vorsichtigem Hinzufügen der Brenztraubensäure ein intensiver Geruch nach Propionaldehyd auftritt. Auch hier ließ sich ein Kondensationsprodukt nicht isolieren, aber die Hydrierung der Kondensation zeigte, daß sich als einziges Reaktionsprodukt ebenfalls Cyclohexylalanin gebildet hatte, so daß auch hier der Aldehyd aus der Schiffschen Base durch die Brenztraubensäure verdrängt war.

Aus Propanal-cyclohexylamin und Brenztraubensäure in *ätherischer* Lösung wurde aber ein weißes, festes Reaktionsprodukt vom Schmelzp. 67° erhalten, welches bei der Analyse die Zahlen $C_9H_{17}O_3N$ des 1-Oxy-1-cyclohexyl-alanins (VII) ergab. Das bei dieser Reaktion erforderliche Molekül Wasser wurde hierbei aus dem Lösungsmittel entnommen.

Dieselbe Verbindung entstand auch, wenn Cyclohexylamin und Brenztraubensäure in ätherischer Lösung in molekularen Mengen vereinigt wurden. Eine Mischprobe zeigte keinen Depressionsschmelzpunkt und die glatte Hydrierung dieser Substanz zu N-Cyclohexylalanin läßt erkennen, daß es sich tatsächlich um die 1-Oxy-1-N-cyclohexylaminopropionsäure handelt. Wie beistehende Absorptionskurve



zeigt, nahm die Oxyaminosäure in 2 Stunden die für 1 Mol berechnete Menge Wasserstoff glatt auf. Das entstandene

Digitized by Google

N-Cyclohexylalanin wurde an dem Schmelzp. 172° des Hydrochlorids seines Äthylesters erkannt. Die Oxyaminosäure ist mit der Zeit zersetzlich, wobei die ursprünglich weiße Substanz in eine plastische, braune Masse übergeht, so daß die Analyse dieses Stoffes mit frisch hergestelltem Material ausgeführt werden muß.

Erfolgt die Einwirkung von Brenztraubensäure auf Acetal-cyclohexylamin in *absolut* wasserfreien Medien, so bildet sich die vorhererwähnte Oxyaminosäure nicht, sondern es fällt zuerst ein Öl aus, das nach Entfernung des Äthers und des frei gewordenen Acetaldehyds als gelbe, amorphe und hygroskopische Substanz erhalten wurde, welche bei der Analyse die Werte der Cyclohexyliminopropionsäure (VI) zeigte. Diese Verbindung ist noch unbeständiger als die Oxyaminosäure und zersetzt sich besonders beim Erwärmen unter Kohlensäureabspaltung sehr rasch zu einer braunen, plastischen Masse, kann aber im Exsiccator einige Zeit unzersetzt aufbewahrt werden. Bei der katalytischen Hydrierung geht sie ebenfalls in Cyclohexyl-alanin über.

F. Knoop und H. Oesterlin, die mehrere Ketosäuren mit Ammoniak und Aminen kondensiert nach R. Willstätter und W. Waldschmidt-Leitz[1]) zu Aminosäuren hydrierten, konnten diese Reaktion mit Brenztraubensäure und Ammoniak bzw. Aminen zu Alanin oder seinen N-alkylierten Derivaten nicht durchführen.[2]) Bei der Wichtigkeit, welche gerade die Herstellung der einfachsten Aminosäuren, besonders die des Glykokolls und des Alanins bzw. ihrer Derivate nach dieser Methode hat, schien eine neue Untersuchung erforderlich. Im experimentellen Teil dieser Arbeit wird gezeigt, daß es leicht und mit guter Ausbeute glückt, aus Äthylamin mit Glyoxylsäure oder Brenztraubensäure N-Athylglycin oder N-Äthylalanin zu erhalten, wenn das Kondensationsprodukt in der noch schwach sauren alkoholisch wäßrigen Lösung mit kolloidem Platin als Katalysator hydriert wird. N-Äthylalanin entsteht übrigens auch in recht befriedigenden Ausbeuten bei der Hydrierung des

[1]) B. **45**, 121 (1921). [2]) a. a. O., S. 298.

Digitized by Google

Kondensationsproduktes aus Aldehydammoniak und Brenztraubensäure, wobei Aldehydammoniak zunächst, wie gezeigt wird, glatt in Äthylamin übergeht. N-Äthyl- und N-Cyclohexyl-alanin wurden noch synthetisch aus Äthylamin und Cyclohexylamin durch Einwirkung von 1-Brom-propionsäure bzw. dessen Äthylester hergestellt, wobei der im letzteren Falle entstehende Aminosäureester schon beim Kochen mit Wasser am Rückflußkühler verseift wird.

Versetzt man eine alkoholisch-wäßrige Lösung von Brenztraubensäure mit *Ammoniak im Unterschuß*, so daß sie noch sauer reagiert, so färbt sie sich innerhalb 1 Stunde unter gelinder Erwärmung gelblich-braun. Die katalytische Hydrierung dieser Kondensation lieferte in einer Ausbeute von 30 Proc. d. Th. *Alanin*, welches an den physikalischen Konstanten sowohl der freien Aminosäure wie auch des Äthylesters mit aller Schärfe identifiziert werden konnte. Durch die Herstellung dieser einfachen Aminosäuren hat somit die Knoopsche Synthese der natürlichen Aminosäuren eine experimentelle Stütze erfahren.

Knoop und Oesterlin[1]), welche auch Reaktionsgemische von Benzoylessigsäure mit Ammoniak oder Aminen zu β-Aminosäuren reduzierten, haben den Acetessigester aber auf diese Weise nicht in β-Aminobuttersäureester[2]) überführen können, weshalb ein neuer Versuch zur Herstellung dieser einfachen β-Aminosäuren wünschenswert war. Es zeigte sich dabei, daß der aus Acetessigester und Ammoniak entstandene β-Iminobuttersäure-äthylester[3]) wohl nicht selbst, aber als Acetylverbindung (X) bei der katalytischen Hydrierung glatt in den acetylierten β-Aminobuttersäure-äthylester (XI) übergeht, der leicht zu der β-Aminobuttersäure verseift werden kann, welche nach F. Fischer und G. Roeder am besten durch ihre Benzoylverbindung zu identifizieren ist.[4])

$$\begin{array}{rl} & CH_3 . C (= N . COCH_3)CH_2COOC_2H_5 \quad (X) \\ \xrightarrow{+H_2} & CH_3 . CH . (NHCOCH_3)CH_2COOC_2H_5. \quad (XI) \end{array}$$

[1]) a. a. O.
[2]) Collie, A. **226**, 301 (1884).
[3]) a. a. O., S. 298 u. 309.
[4]) B. **34**, 3755 (1901).

Digitized by Google

Wie ferner gefunden wurde, können auch N-alkylierte β-Iminobuttersäureester auf diese Weise in die entsprechenden alkylierten β-Aminobuttersäuren überführt werden. Aus Cyclohexylamin konnte mit Acetessigester der entsprechende N-alkylierte β-Iminobuttersäureester als Öl erhalten werden. Dieser nahm bei der katalytischen Hydrierung glatt 1 Mol H_2 auf unter Bildung des β-Cyclohexylaminobuttersäureesters, der sich schon beim Kochen mit Wasser zu β-Cyclohexylaminobuttersäure verseifen ließ. Auch β-Äthyl- und β-Isoamyliminobuttersäureester, welche ebenso wie der schon bekannte β-Methyliminobuttersäureester[1]) durch Einwirkung von Aminen auf Acetessigester hergestellt wurden, gingen unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff bei der katalytischen Hydrierung in die entsprechenden alkylierten β-Aminobuttersäureester über, die sich ebenfalls schon mit Wasser verseifen ließen. Besonders leicht ist dies beim Äthylaminobuttersäureester der Fall.

Im Gegensatz dazu konnte der β-Phenylaminobuttersäureester, der von R. Störmer u. F. Robert[2]) durch Einwirkung von ultraviolettem Licht auf Crotonsäure und Anilin erhalten wurde, aus dem schon ebenfalls bekannten β-Phenyliminobuttersäureester[3]) in guter Ausbeute durch katalytische Reduktion erhalten werden.

Eine Acylierung der substituierten Iminobuttersäureester, wie sie nach der von L. Knorr vorgesehenen Formulierung als Amino-Crotonsäureester zu erwarten gewesen wäre, war nicht durchzuführen.

Bei dem Mangel an β-Aminosäuren ist voraussichtlich diese Herstellung der β-Aminobuttersäure und ihrer N-substituierten Derivate auch von präparativem Interesse.

---

[1]) O. Kuckert, B. 18, 618 (1885); vgl. auch E. Knoevenagel und Reinecke, B. 32, 420 Anm. (1899).

[2]) R. Störmer u. F. Robert, B. 55, 1030 (1922).

[3]) L. Knorr, B. 20, 1397 (1887).

Digitized by Google

Experimenteller Teil.

Teilweise mit den Herren *H. Winkeler, H. Lehmann* und *G. Pfeil.*

Cyclohexylamino-phenylpropancarbonsäure wurde hergestellt durch katalytische Hydrierung des Kondensationsproduktes $C_{16}H_{19}O_2N$ aus Benzalcyclohexylamin und Brenztraubensäure.

13 g = $^1/_{20}$ Mol des Kondensationsproduktes $C_{16}H_{19}O_2N$ aus Benzalcyclohexylamin und Brenztraubensäure vom Schmelzp. 144° [1]) wurden in 150 ccm Alkohol suspendiert und unter Zufügung von 40 ccm kolloider Platinlösung (0,2 g Pt auf 0,2 g Gelatine) und 0,5 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure reduziert. Unter 1 Atm. Überdruck erfolgte bei Zimmertemperatur die Aufnahme der für 2 Mol berechneten Menge Wasserstoff von 2,4 Liter in $2^1/_2$ Stunden, worauf eine weitere Absorption nicht erfolgte. Nach dem Abfiltrieren von Platin und Reaktionsprodukt, welche nach der Hydrierung ausgefallen waren, wurde das letztere durch Auskochen mit 90-proc. Essigsäure in Lösung gebracht. Aus der heißen Lösung schied es sich beim Erkalten zum größten Teil wieder ab, während der Rest durch Wasser gefällt wurde. Die so in fast weißen Krystallen erhaltene Substanz zeigt den Schmelzp. 250°, ist löslich in Mineralsäuren und Alkalien, jedoch in Alkohol, Aceton und Essigester fast unlöslich; Ausbeute 70—90 Proc. d. Th. Durch Behandlung der Aminosäure in methylalkoholischer Lösung mit Salzsäure wurde der stark basisch reagierende Methylester vom Siedep.$_{0,03}$ 150—152° gewonnen. Das Hydrochlorid des Methylesters hat den Schmelzp. 148°.

0,1533 g Subst.: 0,3676 g CO_2, 0,1173 g H_2O. — 0,2680 g Subst.: 11,7 ccm N (24°, 759 mm). — 0,2236 g Subst.: 0,1014 g AgCl.

$C_{17}H_{26}O_2NCl$ (311)	Ber.	C 65,5	H 8,5	N 4,5	Cl 11,4
	Gef.	„ 65,4	„ 8,6	„ 5,0	„ 11,2.

Die Nitrosoverbindung des Esters krystallisiert aus Alkohol in weißen Krystallen vom Schmelzp. 63° und zeigt die Liebermannsche Reaktion.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Cyclohexylamino-heptancarbonsäure-äthylester aus Valeral-cyclohexylamin und Brenztraubensäure.

Isovaleral-cyclohexylamin. 25 g Cyclohexylamin und 21,5 g Isovaleraldehyd (je $^1/_4$ Mol) wurden unter starker Kühlung tropfenweise zusammengebracht. Das schwach gelblich gefärbte Reaktionsprodukt wurde mit Äther aufgenommen und nach Trocknen mit Pottasche und nach Abdampfen des Äthers destilliert. Siedep. 207—209°. Ausbeute 35 g = 83 Proc. d. Th.

0,1647 g Subst.: 0,4770 g CO_2, 0,1852 g H_2O. — 0,1125 g Subst.: 8,5 ccm N (22°, 748 mm).

$C_{11}H_{21}N$ (167)	Ber. C 79,0	H 12,6	N 8,4
	Gef. „ 79,0	„ 12,6	„ 8,3.

Aminosäure. 20 g Isovaleral-cyclohexylamin und 8,8 g Brenztraubensäure (je $^1/_{10}$ Mol) wurden in der Kälte kondensiert, nach kurzem Stehen mit 100 ccm kolloider Platinlösung (0,5 g Pt und 0,5 g Gelatine) sowie mit 100 ccm absolutem Alkohol versetzt und der Hydrierung bei gewöhnlicher Temperatur unterworfen. Nach 5 Stunden war die Wasserstoffabsorption beendet, welche 4,5 Liter Wasserstoff (ber. 4,48 Liter) betrug. Das Platin wurde abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingedampft. Die rohe Aminosäure wurde mit Alkohol und Salzsäure verestert. Nach einem kleinen Vorlauf vom Siedep. 104° destillierten 6 g eines klaren basischen Öls vom Siedep.$_{12}$ 145—148°. Das Hydrochlorid des Aminosäureesters krystallisiert aus Alkohol und Äther. Schmelzp. 215°.

0,1176 g Subst.: 0,2705 g CO_2, 0,1176 g H_2O. — 0,2143 g Subst.: 8,9 ccm N (20°, 736 mm).

$C_{16}H_{32}O_2NCl$ (306)	Ber. C 62,7	H 10,7	N 4,6
	Gef. „ 62,9	„ 11,1	„ 4,9.

d,l-Alanin aus Brenztraubensäure und Ammoniak. 8,8 g Brenztraubensäure in alkoholischer Lösung wurden mit alkoholischem Ammoniak im Unterschuß versetzt, wobei sich die Lösung auf ungefähr 25° erwärmte. Die noch schwach sauer reagierende Flüssigkeit hatte sich hierbei braungelb gefärbt. Nach 1stündigem Stehen wurde mit 120 ccm Platinkolloid versetzt, welches durch Schütteln einer kolloiden Platin-

Digitized by Google

lösung (0,6 g Pt und 0,6 g Gelatine) mit 0,8 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure und 1 g Gelatine mit Wasserstoff hergestellt war. Die Hydrierung erfolgte bei 3 Atm. Überdruck, wobei 2,1 Liter (ber. 2,4 Liter) Wasserstoff in $3^1/_2$ Stunden absorbiert wurden. Das Platin wurde durch Erhitzen der Reaktionsflüssigkeit auf 50—60° unter Schütteln ausgeflockt und die schwach gelb gefärbte Flüssigkeit nach dem Abfiltrieren des Platins stark eingeengt. Nach Zusatz von Alkohol schieden sich in großer Menge schwach gelbliche Krystalle aus, die aus Alkohol krystallisiert, den Schmelzp. 295—296° zeigten. Auch der süße Geschmack läßt nicht daran zweifeln, daß Alanin vorliegt.

0,1815 g Subst.: 0,2682 g CO_2, 0,1320 g H_2O. — 0,1933 g Subst.: 25,4 ccm N (18°, 761 mm).

$C_3H_7O_2N$ (89)	Ber. C 40,4	H 7,8	N 15,7
	Gef. „ 40,3	„ 8,0	„ 15,4.

Das Hydrochlorid des Äthylesters schmilzt in Übereinstimmung mit den Angaben der Literatur[1]) bei 66°, der daraus hergestellte freie Äthylester zeigt den Siedepunkt 149—150°, 14 mm. Ausbeute an Alanin 3 g = 30 Proc. d. Th.

N-Äthylalanin.

Aus Acetal-äthylamin und Brenztraubensäure. 22 g Acetaläthylamin[2]) wurden mit äquimolekularen Mengen Brenztraubensäure (27 g) unter Eiskühlung in absolut alkoholischer Lösung vereint 2—3 Stunden der Kondensation überlassen, die sich durch eine geringe Erwärmung und Verfärbung anzeigte. Mit einer kolloiden Platinlösung (1 g Pt auf 1 g Gelatine) und 1 g Pt aus Platinchlorwasserstoffsäure versetzt, wurde bei 1 Atm. Überdruck eine Wasserstoffaufnahme von 8,74 Liter erzielt, während sich für 1 Mol 6,9 Liter berechnet. Das Hydrierungsprodukt, das nach dem Filtrieren vom Platin und Abdestillieren des Lösungsmittels beim Neutralisieren zurückblieb, zeigt, aus Alkohol krystallisiert, den Schmelzp. 211—215°.

[1]) Th. Curtius u. Koch, J. pr. (2) 38, 487 (1888).
[2]) Henry, C. r. 120, 839 (1896).

Digitized by Google

0,1518 g Subst.: 0,2848 g CO_2, 0,1307 g H_2O. — 0,3471 g Subst.: 36 ccm N (17°, 750 mm).

$C_5H_{11}O_2N$ (117)	Ber. C 51,3	H 9,4	N 12,0
	Gef. „ 51,2	„ 9,6	„ 12,1.

b) *Aus Äthylamin und Brenztraubensäure.* 8,8 g Brenztraubensäure werden mit 14 ccm einer wäßrigen Lösung von Äthylamin (33 Proc.) in alkoholische Lösung gebracht und mit 100 ccm kolloider Platinlösung (0,5 g Pt und 0,5 g Gelatine) und 100 ccm Alkohol bei 40° und 1 Atm. Überdruck reduziert, wobei nach Aufnahme von 2,4 Liter (der für 1 Mol Wasserstoff berechneten Menge) eine weitere Absorption nicht mehr erfolgte. Auf gleiche Weise wie vorher isoliert, wurde die Aminosäure mit Äthylalkohol und Salzsäure verestert. Das so erhaltene Hydrochlorid des Äthylesters hat, aus Alkohol krystallisiert, den Schmelzp. 129°.

0,1154 g Subst.: 0,1958 g CO_2, 0,0890 g H_2O. — 0,1178 g Subst.: 8,1 ccm N (26°, 762 mm).

$C_7H_{16}O_2NCl$ (181)	Ber. C 46,3	H 8,8	N 7,7
	Gef. „ 46,3	„ 8,7	„ 7,9.

Der freie Äthylester zeigt den Siedep.$_{10}$ 53°.

c) *Aus Aldehydammoniak und Brenztraubensäure.* 6,1 g Aldehydammoniak und 8,9 g Brenztraubensäure, gelöst in 20 ccm Alkohol, wurden unter Zusatz von 100 ccm kolloidem Platin (0,5 g Pt und 0,5 g Gelatine) und 130 ccm Alkohol reduziert, wobei 2,48 Liter (ber. 2,6 Liter) Wasserstoff aufgenommen wurden. Nach Entfernen des Platins und Eindampfen im Vakuum wurde der zurückbleibende Brei mit Methylalkohol und Salzsäure verestert; der aus dem Hydrochlorid frei gemachte Methylester des N-Äthylalanins zeigt den Siedep.$_{11}$ 44°.

0,1368 g Subst.: 0,2766 g CO_2, 0,1191 g H_2O. — 0,0754 g Subst.: 6,65 ccm N (14°, 763 mm).

$C_6H_{13}O_2N$ (131)	Ber. C 55,0	H 9,9	N 10,7
	Gef. „ 55,2	„ 9,7	„ 10,5.

Dieselbe Menge Aldehydammoniak, welche dieser Hydrierung ohne Brenztraubensäure unter Zusatz von 10 ccm Eisessig unterworfen wurde, nahm in 2 Stunden 2,1 Liter (ber. 2,2 Liter) Wasserstoff auf. Nach dem Entfernen des Platins und Eindampfen der Reaktionsflüssigkeit wurde die Base aus der alkalisch gemachten Lösung in verdünnte Salzsäure destilliert. Nach dem Abdampfen des Destillates verbleibt in Ausbeute von 75 Proc. d. Th. das salzsaure Äthylamin vom Schmelzp. 98° nach der Abtrennung von Ammoniumchlorid mit Alkohol zurück.

d) *Aus l-Brompropionsäure und Äthylamin.* Äquimolekulare Mengen Äthylamin und l-Brompropionsäure[1]) wurden im Bombenrohr

[1]) N. Zelinsky, B. 20, 2026 (1887).

Digitized by Google

5 Stunden lang auf 120° erhitzt; das Reaktionsprodukt, mit Äthylalkohol und Salzsäure verestert, ergab das Hydrochlorid eines Äthylesters vom Schmelzp. 129°, welches mit dem Hydrochlorid des nach den vorbeschriebenen Methoden gewonnenen N-Äthylalaninesters keinen Depressionsschmelzpunkt zeigte.

0,1305 g Subst.: 0,2762 g CO_2, 0,1250 g H_2O. — 0,0754 g Subst.: 6,5 ccm N (20°, 754 mm).

$C_7H_{15}N_2N$	Ber. C 57,9	H 10,3	N 9,7
	Gef. „ 57,7	„ 10,7	„ 10,0.

N-Cyclohexyl-alanin.

a) *Aus Acetal-cyclohexylamin und Brenztraubensäure.* Acetal-cyclohexylamin wurde aus je $^1/_2$ Mol Acetaldehyd und Cyclohexylamin, welche in gut gekühlter ätherischer Lösung in kleinen Portionen vereinigt wurden, leicht in einer Ausbeute von 70 Proc. d. Th. vom Siedep.$_{15}$ 56—58° erhalten.

12 g Acetal-cyclohexylamin und 8,8 g Brenztraubensäure wurden in alkoholischer Lösung tropfenweise vereinigt und sofort katalytisch reduziert. Das Reaktionsprodukt wurde mit 100 ccm kolloider Platinlösung (0,5 g Pt auf 0,5 g Gelatine) sowie 0,5 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure und 10 ccm 0,5-proc. Gelatinelösung der Einwirkung des Wasserstoffs bei 1 Atm. Überdruck ausgesetzt, wobei nach Absorption von 4,4 Liter (ber. 4,8 Liter) innerhalb 6 Stunden eine Wasserstoffaufnahme nicht mehr erfolgte. Das Reaktionsprodukt, auf die beschriebene Weise isoliert, wurde mit Äthylalkohol und Salzsäure verestert. Der Äthylester hat den Siedep.$_{12}$ 104—105°. Ausbeute 8 g = 40 Proc. d. Th.

0,1940 g Subst.: 0,4724 g CO_2, 0,1839 g H_2O. — 0,1706 g Subst.: 10,8 ccm N (22°, 754 mm).

$C_{11}H_{21}O_2N$ (199)	Ber. C 66,3	H 10,5	N 7,0
	Gef. „ 66,4	„ 10,6	„ 7,2.

Das Hydrochlorid des Esters zeigt aus Alkohol und Äther krystallisiert den Schmelzp. 173°. Pikrat und Benzoat sind ölig, daß Pikrolonat schmilzt aus heißem Wasser umkrystallisiert unter Zersetzung bei 164°.

Digitized by Google

Ausgehend von dem Kondensationsprodukt aus Propanal-cyclohexylamin und Brenztraubensäure kommt man durch diese Reaktion ebenfalls zum N-Cyclohexyl-alanin. Zur Darstellung des Propanal-cyclohexylamins wurden je $^1/_2$ Mol frisch destillierter Propionaldehyd (29 g) und Cyclohexylamin (50 g) in ätherischer Lösung tropfenweise und unter Kühlung zusammengefügt, das Reaktionswasser wurde abgezogen, die Ätherlösung mit Pottasche getrocknet und die Schiffsche Base nach dem Abdestillieren im Wasserstoffstrom destilliert. Siedep.$_{15}$ 59—61°, Ausbeute 53 g = 75 Proc. d. Th.

0,1734 g Subst.; 0,4917 g CO_2, 0,1940 g H_2O. — 0,1383 g Subst.: 12,0 ccm N (17°, 761 mm).

$C_9H_{17}N$ (139)	Ber.	C 77,7	H 12,2	N 10,1
	Gef.	„ 77,4	„ 12,5	„ 10,2.

Acetal- und Propanal-cyclohexylamin sind in reinem Zustand farblose Flüssigkeiten, nehmen aber nach einiger Zeit unter Zersetzung eine gelbliche Farbe an.

14 g frisch destilliertes Propanal-cyclylohexylamin wurden in alkoholischer Lösung mit 8,8 g Brenztraubensäure versetzt und nach 1stündigem Stehen unter Zusatz von 55 ccm kolloider Platinlösung (0,2 g Pt und 0,2 Gelatine), 1 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure und 30 ccm 10-proc. Gummiarabikumlösung hydriert. Statt der berechneten Mengen von 7,4 Liter Wasserstoff wurden 4,5 Liter in 3 Stunden absorbiert. Nach Abfiltrieren des Platins, das gegebenenfalls durch Alkohol gefällt wird, wird die Lösung eingedampft und der Rückstand mit Alkohol und Salzsäure verestert. Der Ester wurde in einer Ausbeute von 8 g = 40 Proc. d. Th. erhalten.

Durch Einleiten von gasförmiger Salzsäure in die ätherische Lösung des Aminosäureesters entsteht das Hydrochlorid vom Schmelzp. 172°. Es gab mit dem oben beschriebenen Ester des N-Äthyl-alanin-hydrochlorids keine Schmelzpunktsdepression.

0,0916 g Subst.: 0,1885 g CO_2, 0,0785 g H_2O. — 0,1363 g Subst.: 7,5 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{11}H_{23}O_2NCl$ (235,7)	Ber.	C 56,0	H 9,4	N 5,9
	Gef.	„ 56,1	„ 9,6	„ 6,3.

Digitized by Google

b) *Aus 1-Oxy-1-N-cyclohexylamino-propionsäure.* Gibt man 14 g Propanal-cyclohexylamin und 8,8 g Brenztraubensäure (je $^1/_{10}$ Mol) gelöst in 100 ccm Äther zusammen, so fällt die Oxyaminosäure in weißen Flocken aus, die mit Äther gewaschen werden, bis der Geruch nach Propionaldehyd verschwunden ist. Die 1-Oxy-1-N-cyclohexylamino-propionsäure zeigt einen Schmelzp. 67° und konnte in einer Ausbeute von 15 g = 80 Proc. d. Th. erhalten werden. Der Körper ist leicht löslich in Wasser und Alkohol, läßt sich jedoch aus letzterem mit Äther nicht wieder ausfällen. Es bilden sich vielmehr dabei ölige Schmieren, die bald völlig verharzen. Die Säure ist hygroskopisch und lichtempfindlich, färbt sich schon nach einiger Zeit dunkelbraun und sintert zu einer plastischen Masse zusammen. Die Analyse der frisch hergestellten Substanz zeigte die Werte:

0,1584 g Subst.: 0,3367 g CO_2, 0,1318 g H_2O. — 0,2065 g Subst.: 13,1 ccm N (15°, 756 mm).

$C_9H_{17}O_3N$ (187)	Ber. C 57,7	H 9,1	N 7,5
	Gef. „ 58,0	„ 9,3	„ 7,5.

Einfacher kann diese Oxyaminosäure unter Erzielung derselben Ausbeute durch die analoge Kondensation von 10 g Cyclohexylamin und 8,8 g Brenztraubensäure in ätherischer Lösung erhalten werden. Nach Trocknen im Vakuum wurde eine Substanz erhalten, die mit der vorbeschriebenen identisch ist. Sie schmilzt ebenfalls bei 67° und zeigte mit ihr keine Schmelzpunktsdepression.

19 g = $^1/_{10}$ Mol 1-Oxy-1-N-cyclohexylamino-propionsäure wurden in 200 ccm Alkohol gelöst und unter Zufügen einer frisch bereiteten kolloiden hochprocentigen Platinlösung, die durch vorheriges Schütteln einer kolloiden Platinlösung (0,1 g Pt und 0,1 g Gelatine) 1 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure und 3 g Gummiarabikum mit Wasserstoff hergestellt war, sofort der Einwirkung des Wasserstoffs ausgesetzt. Im Verlauf von 2 Stunden wurden statt der berechneten Menge von 2,36 Liter 2,34 Liter aufgenommen. Das auf die übliche Weise erhaltene Reaktionsprodukt wurde mit Äthylalkohol und Salzsäure verestert und so 6 g des bei 12 mm von

Digitized by Google

110—112° siedenden Äthylesters erhalten. Das Hydrochlorid des Esters zeigt einen Schmelzp. 172°.

Durch Behandeln des Hydrochlorids mit einer heißen wäßrigen Lösung von Pikrolonsäure erhält man ein *Pikrolonat*, das aus Wasser krystallisiert bei 164° schmilzt.

0,1998 g Subst.: 0,4001 g CO_2, 0,1100 g H_2O. — 0,1494 g Subst.: 20,0 ccm N (19°, 747 mm).

$C_{21}H_{19}O_2N_5$ (463)	Ber.	C 54,4	H 6,3	N 15,1
	Gef.	„ 54,6	„ 6,2	„ 15,4.

c) *Aus Cyclohexyl-iminopropionsäure.* Läßt man unter starker Kühlung zu 12 g Acetal-cyclohexylamin, in 100 ccm absolutem Äther gelöst, unter sorgfältigem Ausschluß von Feuchtigkeit 8,8 g Brenztraubensäure — ebenfalls in ätherischer Lösung — langsam zufließen, so scheidet sich am Boden des Gefäßes ein schwach gelbliches Öl ab. Wäscht man dieses Öl sorgfältig mit absolutem Äther zur Entfernung des frei gewordenen Acetaldehyds und seiner Polymerisationsprodukte und entfernt sodann den Äther im Vakuumexsiccator, so hinterbleibt eine amorphe, gelbe, außerordentlich wasserempfindliche Substanz, welche schon nach kurzem Stehen an der Luft in ein braunes Harz übergeht. Ein Schmelzpunkt konnte deshalb nicht genommen werden.

0,2400 mg Subst.: 0,5627 mg CO_2, 0,2019 mg H_2O. — 0,2790 mg Subst.: 19,5 ccm N (20°, 760 mm).

$C_9H_{15}O_2N$ (169)	Ber.	C 63,9	H 8,9	N 8,3
	Gef.	„ 63,9	„ 9,4	„ 8,1.

8,4 g Cyclohexylimino-propionsäure wurden in 100 ccm Alkohol und 50 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz von 50 ccm kolloider Platinlösung (0,25 g Pt auf 0,25 g Gelatine) und 0,5 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure der Hydrierung unterworfen, wobei die Absorption von 1,2 Liter in $1^1/_2$ Stunden beendet war. Durch Einengen und Verestern mit Alkohol und Salzsäure wurde der Ester erhalten. Er siedet bei 12 mm von 110—112°. Das Hydrochlorid schmilzt bei 172°. Die Ausbeute an Ester betrug 5 g. Zur völligen Identifizierung wurden je 5 g N-Cyclohexyl-alanin in kleinen Portionen in 20 g geschmolzenes Fluoren unter ständigem Rühren eingetragen und bis zum Aufhören der Kohlensäure-

Digitized by Google

entwicklung auf 230° erhitzt. Die Schmelze wird nach dem Erkalten mit verdünnter Salzsäure ausgekocht. Die Lösung des Hydrochlorids wird stark eingeengt und unter Zusatz von Alkali die Base mit Wasserdampf übergetrieben. Nach Ausäthern und Trocknen siedet sie bei 164—171°. Das Hydrochlorid schmilzt bei 184°[1]), erwies sich also als salzsaures N-Äthyl-cyclohexylamin.

d) *Aus 1-Brom-propionsäure und Cyclohexylamin.* Zu 30 g Brom-propionsäure ($^1/_6$ Mol), hergestellt durch Einwirkung von Brom und Phosphor auf Propionsäureester[1]) wurden 35 g ($^1/_3$ Mol) Cyclohexylamin unter Kühlung zugetropft. Bei Erwärmen am Rückflußkühler schied sich die Flüssigkeit in 2 Schichten, von denen die eine in Äther aufgenommen, nach Verdampfen des Äthers einen Siedepunkt von 110—114° unter 12 mm zeigt. Die Ausbeute an Ester betrug 25 g = 76 Proc. d. Th.

Zur Verseifung wurden 10 g des Esters am Rückflußkühler mit 100 ccm Wasser bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gekocht. Die Aminosäure krystallisiert beim Einengen in rechtwinkligen Schuppen. Die Ausbeute ist fast quantitativ. Schmelzp. 230°.

Äthyl-glykoholl.

Aus Äthylamin und Glyoxylsäure. 10 g Glyoxylsäure, hergestellt durch elektrolytische Reduktion von Oxalsäure nach Tafel und Friedrichs[2]) wurden in wäßriger oder alkoholischer Lösung mit der berechneten Menge Äthylamin versetzt, bis die Lösung nur noch schwach sauer reagierte. Nach 1 Stunde wurde die dunkelrot gefärbte Kondensation mit 20 ccm kolloider Platinlösung (0,2 g Pt und 0,2 g Gelatine) und 1,5 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure hydriert. Nach $1\,^1/_2$ Stunden waren statt der berechneten Menge von 2,4 Liter 2,24 Liter Wasserstoff aufgenommen. Das Platin wurde nach Zusatz von Salzsäure mit Wasserdampf ausgefällt und der nach dem Eindampfen erhaltene Rückstand mit Alkohol und Salzsäure verestert. Der Ester siedet unter 16 mm Druck bei 58°. Ausbeute 4 g = 30 Proc.

0,1628 g Subst.: 14,5 ccm N (20°, 762 mm).

$C_6H_{13}O_2N$ (131) Ber. N 10,7 Gef. N 10,4.

---

[1]) B. **53**, 1252 (1920).

[2]) Tafel u. Friedrichs, B. **37**, 3189 (1904).

Digitized by Google

Das Hydrochlorid des Esters schmilzt aus Alkohol krystallisiert bei 135°.

0,1931 g Subst.: 0,3041 g CO_2, 0,1473 g H_2O. — 0,2211 g Subst.: 15,4 ccm N (21°, 761 mm). — 0,1484 g Subst.: 0,1292 g AgCl.

$C_6H_{14}O_2NCl$ (167,5)	Ber. C 42,9	H 8,5	N 8,3	Cl 21,4
	Gef. „ 42,9	„ 8,5	„ 8,1	„ 21,5.

4 g Ester werden mit Wasser verseift, dann wird zur Trockne eingedampft und die berechnete Menge Salzsäure zugesetzt. Das Hydrochlorid zeigt den Schmelzp. 180°, der mit der Literatur übereinstimmt.[1]) Ausbeute 3 g.

β-Amino-buttersäure.

17,0 g = $^1/_{10}$ Mol β-Acetylimino-buttersäureäthylester, hergestellt nach Collie[2]) wurden in 105 ccm Alkohol gelöst und unter Zusatz von 40 ccm kolloider Platinlösung (0,2 g Pt auf 0,2 g Gelatine) und 0,8 g Pt als Platinchlorwasserstoffsäure bei 1 Atm. Überdruck zunächst bei 20° und dann bei 35° hydriert. In 5 Stunden waren 2,24 Liter aufgenommen (ber. 2,38 Liter). Nach Abfiltrieren des Platins wurde die Lösung im Vakuum bei 35° eingedampft; dabei schied sich eine geringe Menge von Krystallen ab. Der größte Teil des kaum gefärbten Rückstandes war jedoch nicht fest zu erhalten. Aus diesem Grunde wurde der teilweise verseifte Körper mit Äthylalkohol und Salzsäuregas in den Äthylester übergeführt und zunächst das Hydrochlorid als weißes Salz erhalten. Durch Alkali wurde der β-Acetylamino-buttersäureäthylester frei gemacht, der unter 12 mm Druck bei 158° siedet.

0,1982 g Subst.: 0,3997 g CO_2, 0,1558 g H_2O. — 0,2244 g Subst.: 16 ccm N (21°, 757 mm).

$C_6H_{15}O_3N$ (173)	Ber. C 55,5	H 8,7	N 8,1
	Gef. „ 55,0	„ 8,8	„ 8,1.

Mit der 5 fachen Menge verdünnter Salzsäure läßt sich der Ester zum Hydrochlorid der β-Aminobuttersäure verseifen, aus welchem durch Behandlung mit Natriumbicarbonat

[1]) Heinz, A. **132**, 2 (1864). [2]) a. a. O.

Digitized by Google

und Benzoylchlorid die Benzoyl-β-aminobuttersäure vom Schmelzp. 154° entsteht.[1])

β-Cyclohexylamino-buttersäure.

β-Cyclohexylamino-buttersäureäthylester.[2]) Äquimolekulare Mengen Acetessigester und Cyclohexylamin wurden bei gewöhnlicher Temperatur zusammengegeben, wobei nach einiger Zeit unter gelinder Erwärmung Reaktion eintrat. Man versetzt mit Äther, zieht das Wasser ab und trocknet die ätherische Lösung mit geglühter Pottasche. Nach dem Verdampfen des Äthers wird das Öl im Vakuum destilliert. Siedep.$_{12}$ 156—157°.

0,1459 g Subst: 0,3642 g CO_2, 0,1290 g H_2O. — 0,1956 g Subst.: 11,6 ccm N (18°, 762 mm).

$C_{12}H_{21}O_2N$ (211)	Ber. C 68,2	H 10,0	N 6,6
	Gef. „ 68,1	„ 9,9	„ 6,9.

β-Cyclohexylamino-buttersäure. 21 g = $^1/_{10}$ Mol β-Cyclohexylimino-buttersäureäthylester wurden mit der doppelten Menge Alkohol versetzt und unter Eiskühlung in eine alkoholische Lösung von 6 g Eisessig langsam eingetragen. Der so neutralisierte Iminoester wurde bei 3 Atm. Überdruck unter Zusatz von 1 g Platin als Platinchlorwasserstoffsäure und 60 ccm kolloider Platinlösung (0,3 g Pt und 0,3 g Gelatine) sofort der Hydrierung unterworfen. Nach 1 Stunde war die für 1 Mol berechnete Menge Wasserstoff (2,4 Liter) aufgenommen, worauf eine weitere Absorption nicht mehr erfolgte. Das ausgefällte Platin wird abfiltriert, eventuell vorher durch Salzsäure und Wasserdampf ausgefällt, und die Reaktionsflüssigkeit im Vakuum eingedampft. Um die durch teilweise Verseifung als Säure vorliegende Substanz vollständig als Äthylester zu erhalten, wurde das Reaktionsprodukt mit alkoholischer Salzsäure behandelt und nach dem Abdampfen des Alkohols das salzsaure Salz des Äthylesters unter Eiskühlung mit konzen-

[1]) B. **34**, 3755 (1901).
[2]) Hergestellt mit Herrn A. Schütt.

Digitized by Google

triertem Alkali frei gemacht und in Äther aufgenommen. Nach dem Verdampfen des Äthers destilliert der Cyclohexylamino-buttersäureäthylester unter 17 mm Druck bei 130°. Das Hydrochlorid, aus Alkohol krystallisiert, schmilzt bei 156—157°.

0,1507 g Subst.: 0,3173 g CO_2, 0,1290 g H_2O. — 0,1850 g Subst.: 9,5 ccm N (18°, 761 mm). — 0,2378 g Subst.: 0,1342 g AgCl.

$C_{12}H_{24}O_2NCl$ (249,7)	Ber.	C 57,7	H 9,7	N 5,6	Cl 14,2
	Gef.	„ 57,4	„ 9,6	„ 5,9	„ 14,0.

2 g Ester wurden mit der 10fachen Menge Wasser am Rückflußkühler gekocht, wobei schon nach 20 Minuten das Öl verschwunden war und die Flüssigkeit neutral reagierte. Der nach dem Eindampfen im Vakuum verbleibende Rückstand wurde in Alkohol gelöst und mit Äther gefällt. Das so erhaltene Produkt ist hygroskopisch und schmilzt von 150—155°. Das daraus durch Eindampfen mit Salzsäure hergestellte Hydrochlorid zeigt, aus Alkohol und Äther umkrystallisiert, den Schmelzp. 177°.

0,1376 g Subst.: 0,2736 g CO_2, 0,1138 g H_2O. — 0,1613 g Subst.: 9,2 ccm N (20°, 757 mm). — 0,2653 g Subst: 0,1753 AgCl.

$C_{10}H_{20}O_2NCl$ (221,7)	Ber.	C 54,2	H 9,1	N 6,3	Cl 16,0
	Gef.	„ 54,2	„ 9,2	„ 6,5	„ 16,3.

β-Äthylamino-buttersäure.

Der *β-Äthylimino-buttersäureäthylester* wurde analog dem schon beschriebenen *β*-Methylimino-buttersäureäthylester[1]) durch Einwirkung von Äthylamin auf Acetessigester dargestellt. Siedep.$_8$ 103—104°.

0,1736 g Subst.: 13,6 ccm N (19°, 762 mm).

$C_8H_{15}O_2N$ (157) Ber. N 8,9 Gef. N 9,1.

β-Äthylamino-buttersäure. 15,7 g = $^1/_{10}$ Mol *β*-Äthylimino-buttersäureäthylester wurden bei Anwendung derselben Alkoholmengen mit der berechneten Menge Eisessig unter starker Kühlung neutralisiert, in 80 ccm einer kolloiden Platinlösung (0,8 g Pt. und 0,8 g Gelatine) eingetragen und der Einwirkung des Wasserstoffs bei 3 Atm. Überdruck und Zimmertemperatur ausgesetzt. In 1 Stunde war die für 1 Mol be-

[1]) Vgl. Anmerkung im theoretischen Teil.

Digitized by Google

rechnete Menge von 2,4 Liter absorbiert. Nachdem keine weitere Absorption mehr erfolgte, wurde die Hydrierung abgebrochen und die Reaktionsflüssigkeit in derselben Weise aufgearbeitet. Der Ester wurde aus seinem Hydrochlorid unter starker Eiskühlung und Überschichtung mit Äther mit festem Ätzkali frei gemacht und ausgeäthert. Er siedet unter 19 mm Druck bei 82—85°. Sein Hydrochlorid, welches durch mehrfaches Umfällen aus Alkohol mit Äther gereinigt wurde, zeigt den Schmelzp. 123—124°.

0,1441 g Subst.: 0,2607 g CO_2, 0,1212 g H_2O. — 0,1210 g Subst.: 7,6 ccm N (18°, 754 mm).

$C_8H_{18}O_2NCl$ (195,7)	Ber.	C 49,1	H 9,3	N 7,2
	Gef.	„ 49,4	„ 9,4	„ 7,2.

3 g des Esters wurden mit Wasser verseift und im Vakuum zur Trockne eingedampft, wobei die Säure in schönen Nadeln erhalten wurde. Sie ist hygroskopisch und zeigt den Schmelzp. 159—160°. Das Hydrochlorid, aus einem Gemisch von Alkohol und Äther umkrystallisiert, zeigt den Schmelzp. 70°.

0,1070 g Subst.: 0,1686 g CO_2, 0,0826 g H_2O. — 0,1379 g Subst.: 10,4 ccm N (19°, 756 mm).

$C_6H_{14}O_2NCl$ (167,6)	Ber.	C 42,97	H 8,4	N 8,4
	Gef.	„ 42,98	„ 8,6	„ 8,7.

β-Isoamylamino-buttersäure.

Die Herstellung des *β-Isoamylimino-buttersäureäthylester* aus Isoamylamin und Acetessigester war analog der vorbeschriebenen Herstellung des β-Äthylimino-buttersäureäthylesters. Er zeigt den Siedep.$_{12}$ 148—149°.

0,1258 g Subst.: 8,0 ccm N (19°, 762 mm).

$C_{11}H_{21}O_2N$ (199,2) Ber. N 7,0 Gef. N 7,4.

β-Isoamylamino-buttersäure. 19,9 g = $^1/_{10}$ Mol Isoamylimino-buttersäureäthylester wurden nach Neutralisation mit Eisessig unter Anwendung von kolloidem Platin in der vorbeschriebenen Weise unter Aufnahme von 1 Mol Wasserstoff hydriert. Der so in Ausbeute von 10 g = 50 Proc. d. Th. erhaltene Ester zeigt den Siedep.$_{17}$ = 108—110°. Sein Hydrochlorid schmilzt aus ätherischem Alkohol umkrystallisiert, bei 115—116°.

0,1300 g Subst.: 0,2637 g CO_2, 0,1187 g H_2O. — 0,1610 g Subst.: 8,8 ccm N (20°, 748 mm). — 0,1545 g Subst.: 0,0943 g AgCl.

$C_{11}H_{24}O_2NCl$ (237,7)	Ber.	C 55,5	H 10,2	N 5,9	Cl 14,9
	Gef	„ 55,3	„ 10,2	„ 6,2	„ 15,1.

Digitized by Google

Das *Nitrobenzoylderivat* des Esters schmilzt bei 74—75°.

0,0967 g Subst.: 0,2186 g CO_2, 0,0668 g H_2O. — 0,1436 g Subst.: 10,4 ccm N (19°, 756 mm).

$C_{13}H_{26}O_5N_2$ (350,3)	Ber.	C 61,7	H 7,5	N 8,0
	Gef.	„ 61,7	„ 7,7	„ 8,3.

2 g Ester, am Rückflußkühler mit Wasser gekocht, waren nach 1 Stunde völlig verseift. Der nach dem Verdampfen zurückbleibende Rückstand ergab, aus Alkohol und Äther krystallisiert, Nadeln vom Schmelzp. 170°.

0,1225 g Subst.: 0,2812 g CO_2, 0,1227 g H_2O. — 0,1376 g Subst.: 9,9 ccm N (19°, 758 mm).

$C_9H_{19}O_2N$ (173)	Ber.	C 62,4	H 11,0	N 8,1
	Gef.	„ 62,6	„ 11,2	„ 8,3.

β-Phenylamino-buttersäureäthylester.

Die Hydrierung des β-Phenylimino-buttersäureäthylesters, der nach L. Knorr[1]) dargestellt wurde, erfolgte mit kolloidem Platin in der früher angegebenen Weise. Der in Ausbeute von 30 Proc. d. Th. erhaltene β-Phenylaminobuttersäureester zeigte den Siedep. 149—152° unter 17 mm Druck. Das Hydrochlorid schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 174—175°. Die bisherigen Versuche, diesen Ester unter Anwendung von Wasser, Salzsäure oder Natronlauge zu verseifen, führten noch zu keinem befriedigenden Ergebnis.

0,1232 g Subst.: 0,2670 g CO_2, 0,0840 g H_2O. — 0,1379 g Subst.: 7,0 ccm N (18°, 762 mm). — 0,2571 g Subst.: 0,1539 g AgCl.

$C_{12}H_{18}O_2NCl$ (243,7)	Ber.	C 59,1	H 7,4	N 5,8	Cl 14,6.
	Gef.	„ 59,1	„ 7,6	„ 5,9	„ 14,8.

[1]) a. a. O.

Digitized by Google

Über Isomerieverhältnisse und Umlagerungen der Acylderivate von Tetrahydro-indazolen;

von *K. v. Auwers.*

(Eingelaufen am 29. Dezember 1926.)

In seinen klassischen Untersuchungen über die Terpene und ätherischen Öle hat sich Wallach gelegentlich auch mit der Umwandlung cyclischer Ketone in Pyrazole beschäftigt.[1]) Er zeigte, daß die Oxymethylenderivate von Cyclo-pentanonen, -hexanonen usw. sich mit essigsaurem Semicarbazid zu Semicarbazonen vereinigen, die entweder freiwillig oder bei gelindem Anstoß in Carbonamide von Pyrazolen mit einem angegliederten hydrierten Ring übergehen. Weiter machte er die interessante Beobachtung, daß diese Carbonamide anscheinend regelmäßig in zwei verschiedenen Formen auftreten, von denen die niedriger schmelzende weniger beständig ist und in die höher schmelzende umgelagert werden kann.

Die Frage, ob es sich hierbei um Struktur- oder Stereoisomerie handele, hat Wallach zwar offen gelassen, jedoch die erste Möglichkeit als die weit wahrscheinlichere bezeichnet. Von Versuchen, bestimmte Formeln für die Isomeren zu ermitteln, sah Wallach ab, da ihm hierfür die Ansichten über die Bindungsverhältnisse im Pyrazolkern noch zu wenig geklärt erschienen.

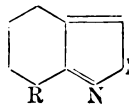
Gemeinsam mit Buschmann und Heidenreich habe ich vor einigen Jahren[2]) die Wallachsche Arbeit fortgeführt und dabei u. a. auch die Frage nach der Konstitution jener Carbonamide zu lösen gesucht. Für die labilen Formen der aus den Oxymethylenderivaten des Cyclohexanons und des 1-Methyl-cyclo-hexanons gewonnenen Carbonamide konnte die Formel I wahrscheinlich gemacht

[1]) A. **329**, 109 (1903).

[2]) A. **434**, 277 (1923). — Ein „a. a. O." im Text bezieht sich stets auf diese Arbeit.

Digitized by Google

werden, die stabilen Formen wurden abweichend von Wallach als Raumisomere angesehen, denn die Isomerieverhältnisse dieser Carbonamide schienen ganz denen der N-Acylindazole zu entsprechen, bei denen nach damaliger Anschauung Stereoisomerie festgestellt war.

I  II (R = H oder CH_3).

Nachdem sich aber diese Ansicht als irrig erwiesen hatte, und man zu der Überzeugung gekommen war, daß bei dem Übergang eines labilen Acylindazols in die stabile Form eine Verschiebung des Säurerestes von einem Stickstoffatom zum andern stattfindet, gewann die ursprüngliche Wallachsche Ansicht sehr an Wahrscheinlichkeit. Danach würde also bei der Isomerisierung eine Verbindung von der Form I in II übergehen.

Es galt nunmehr, diese Auffassung experimentell zu beweisen. Gleichzeitig war zu prüfen, ob nicht dieselben Isomerieerscheinungen, wie bei den Indazolen, auch bei beliebigen anderen Acylderivaten dieser hydrierten Indazole auftreten. Allerdings waren einige Versuche, die man bereits früher in dieser Richtung angestellt hatte, negativ verlaufen, doch erschienen noch nicht alle Möglichkeiten erschöpft.

Die erste Aufgabe war, die seinerzeit für die labilen Carbonamide abgeleiteten Formeln völlig sicher zu stellen. Einen genügenden Beweis für sie hatte man früher in der Tatsache erblickt, daß man diese Substanzen auch dann erhält, wenn man die Benzoesäureester der Oxymethylenverbindungen mit Semicarbazid kondensiert und die entstandenen Produkte unter milden Bedingungen verseift. Denn man nahm damals noch an, daß bei diesen Estern der Angriff des Semicarbazids unbedingt an der Ketogruppe erfolgen müsse, woraus sich die Formulierung der einzelnen Verbindungen zwangsläufig ergab. Inzwischen hat sich jedoch herausgestellt, daß Hydrazinderivate aller Art auch mit den Äthern und Estern von Oxymethylenkörpern in

Digitized by Google

doppelter Weise reagieren können, indem neben oder statt einer Kondensation am Carbonyl Anlagerung an die Oxymethylengruppe erfolgen kann.[1]) Noch verwickelter erscheinen die Verhältnisse durch die in jüngster Zeit gewonnene Erkenntnis, daß für die erwähnte Anlagerung ihrerseits wiederum zwei Möglichkeiten bestehen, denn es wurde nachgewiesen, daß beispielsweise Phenylhydrazin mit dem Benzoesäureester des Oxymethylen-acetophenons primär das Anlagerungsprodukt A liefert, während bei Verwendung von p-Nitrophenylhydrazin zunächst B entsteht.[2])

A $C_6H_5.CO.\underset{H}{CH}.\underset{N(C_6H_5).NH_2}{CH}.O.Bz$ B $C_6H_5.CO.\underset{H}{CH}.\underset{NH.NH.C_6H_4.NO_2}{CH}.O.Bz$.

Trotz der sich hieraus ergebenden Schwierigkeiten darf die Struktur der labilen Carbonamide auf Grund der folgenden Überlegungen und Tatsachen nunmehr als erwiesen angesehen werden.

Die *Benzoesäureester* der Oxymethylen-cyclohexanone kondensieren sich, wenn man vorsichtig arbeitet, mit Semicarbazid glatt in normaler Weise *unter Austritt von Wasser*. Schon hieraus folgt mit großer Wahrscheinlichkeit, daß beispielsweise das betreffende Derivat vom 1-Methyl-cyclohexanon der Formel III entspricht[3]), denn hätte sich das

---

[1]) Vgl. Auwers u. Hollmann, B. 59, 1284 ff. (1926).

[2]) A. 452, 182 (1927).

[3]) Um sicher festzustellen, daß der Körper, von dem früher nur der Stickstoffgehalt bestimmt worden war, tatsächlich ein *Kondensations*- und nicht ein Anlagerungsprodukt ist, wurde er nochmals — von Herrn P. Heimke — vollständig analysiert. Allerdings wurde der Kohlenstoffgehalt etwas zu hoch gefunden, doch schließt dies das Vorliegen einer um 1 Molekül Wasser reicheren Substanz um so mehr aus. Überdies bestimmte Herr Dr. Bähr nach der Rastschen Methode das Molekulargewicht des Körpers.

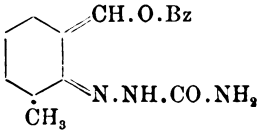
0,0785 g Subst.: 0,1865 g CO_2, 0,0434 g H_2O. — 0,1241 g Subst.: 15,3 ccm N (16°, 743 mm). — 0,0070 g Subst. in 0,0699 g Campher: $\Delta = 13{,}5°$.

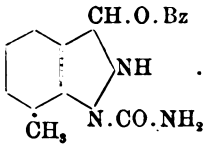
$C_{16}H_{21}O_4N_3$	Ber.	C 60,2	H 6,6	N 13,2	Mol.-Gew.	319.
$C_{16}H_{19}O_3N_3$	„	„ 63,8	„ 6,4	„ 14,0	„	301.
	Gef.	„ 64,8	„ 6,2	„ 14,0	„	297.

Auch von dem entsprechenden Derivat des *nicht-methylierten*

Digitized by Google

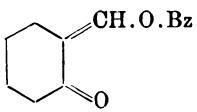
Semicarbazid an die benzoylierte Oxymethylengruppe angelagert, so würde nach den bisherigen Erfahrungen sofort *Benzoesäure* abgespalten worden sein. Allerdings läßt sich eine Formel (IV) konstruieren, nach der die Verbindung auch durch Austritt von Wasser aus einem ursprünglichen *Anlagerungsprodukt* hätte entstanden sein können. Diese Formel kommt jedoch, ganz abgesehen von ihrer inneren

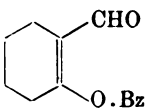
III 

IV 

Unwahrscheinlichkeit, nicht in Betracht, denn ein derartig gebautes Benzoylderivat könnte nicht auch aus einem alkalilöslichen Monosemicarbazon des Methyl-cyclohexanons nach der Schotten-Baumannschen Methode gewonnen werden. Tatsächlich erhält man aber das fragliche Benzoat auf beiden Wegen (a. a. O., S. 281).

Bei diesen Betrachtungen ist, ebenso wie bei allen früheren Untersuchungen, stillschweigend vorausgesetzt worden, daß bei der Benzoylierung von Oxymethylen-ketonen der Säurerest in das *Enolhydroxyl* eintritt. Gewisse Beobachtungen, die bei der Umwandlung einiger Derivate von Oxymethylen-cyclohexanonen in hydrierte Benz-isoxazole gemacht wurden, ließen jedoch die Richtigkeit jener Annahme zweifelhaft erscheinen und zwangen zu einer Nachprüfung der Verhältnisse. Denn wenn etwa Formel V durch VI zu

V 

VI 

Cyclohexanons (a. a. O., S. 298) wurde nachträglich eine Verbrennung ausgeführt.

0,1396 g Subst.: 0,3206 g CO_2, 0,0699 g H_2O.

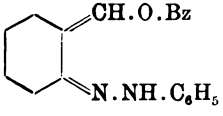
$C_{15}H_{17}O_2N_3$	Ber.	C 62,7	H 6,0
	Gef.	„ 62,6	„ 5,6.

Bei Versuchen, neue Präparate der beiden Substanzen darzustellen, wurden eigenartige Beobachtungen gemacht, die noch näher geprüft werden müssen.

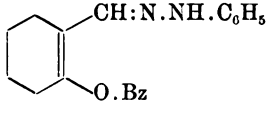
Digitized by Google

ersetzen war, so wurden alle Schlüsse hinsichtlich der Struktur von Hydroindazolderivaten in ihr Gegenteil verkehrt.

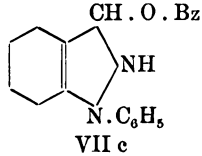
Zur Entscheidung dieser Frage schlug man denselben Weg ein, der zur Aufklärung der Isomerieverhältnisse bei alkylierten Pyrazolen geführt hatte.[1]) Aus dem *Benzoesäureester* des *Oxymethylen-cyclohexanons* und *Phenylhydrazin* entsteht unter Wasseraustritt eine Verbindung, für die früher die Formel VIIa aufgestellt worden war, für die nunmehr aber auch die Symbole VIIb und VIIc in Betracht gezogen



VIIa



VIIb



VII c

werden mußten.[2]) Aus einem Körper VIIa muß bei der Abspaltung von Benzoesäure das 2-Phenyl-tetrahydroindazol entstehen, während die beiden anderen Substanzen das isomere 1-Derivat liefern werden.

Es galt also, die Struktur des erhaltenen Phenyl-hydroindazols in einwandfreier Weise festzustellen. Zu diesem Zweck kondensierte man *Cyclohexanon-(2)-oxalsäureäthylester-(1)* mit *Phenylhydrazin*, verseifte das entstandene Gemisch von 1- und 2-Phenyl-tetrahydro-indazol-3-carbonsäureester und erhitzte das Reaktionsprodukt mit 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure. Ein Teil blieb unverändert, der andere wurde verestert und lieferte bei erneuter Verseifung eine isomere Säure. Nach der V. Meyerschen Esterregel muß die schwer esterifizierbare Säure der Formel VIII, die leicht esterifizierbare der Formel IX entsprechen.

---

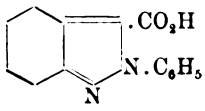
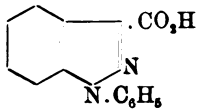
[1]) Auwers u. Hollmann, B. 59, 601, 1282 (1926). — Vgl. auch Auwers u. Dereser, B. 52, 1340 (1919).

[2]) Auch in diesem Falle wurde zur Sicherheit die früher ausgeführte Stickstoffbestimmung durch eine Elementaranalyse der Verbindung ergänzt.

0,1728 g Subst.: 0,4740 g CO_2, 0,0986 g H_2O.

$C_{20}H_{20}O_2N_2$	Ber. C 75,0	H 6,3
	Gef. „ 74,8	„ 6,4.

Digitized by Google

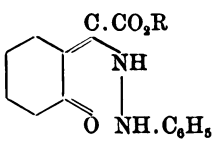
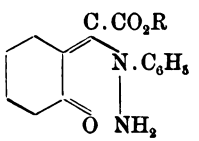
VIII  IX 

Schmelzp. 194—195°. Schmelzp. 163—164°.

Erhitzte man die Säuren über ihren Schmelzpunkt, so entstanden aus ihnen die bereits früher auf anderem Wege gewonnenen Phenyl-hydroindazole mit den Pikraten vom Schmelzp. 126,5—127,5°, bzw. 125—126°. Ein Vergleich ergab, daß das aus der Säure VIII erhaltene unzweifelhafte *2-Phenylderivat* mit der schon früher als 2-Isomeres aufgefaßten Verbindung übereinstimmte und entsprechendes für die verschiedenen Präparate des *1-Phenylhydroindazols* zutraf.

Da auch die spektrochemischen Konstanten der beiden Isomeren zu dem gleichen Schluß führen[1]), darf die Struktur dieser Verbindungen als sicher bewiesen angesehen werden. Daraus ergibt sich weiter, daß dem *Phenylhydrazon* des *benzoylierten Oxymethylen-acetophenons* die Formel VIIa und dem *Benzoat* des *Oxymethylenketons* die Formel V zukommt. Daß die Ester von Oxymethylenderivaten homologer Cyclohexanone nach demselben Schema gebaut sind, ist nicht zu bezweifeln; es folgt also weiter, daß die Struktur des *Semicarbazons* vom *benzoylierten Oxymethylen-methyl-cyclohexanon* der Formel III entspricht, und hieraus ergibt sich endlich als letzter Schluß für die *labilen Carbonamide* das Schema I. Die früher für die besprochenen Verbindungen aufgestellten Formeln sind somit sämtlich bestätigt.

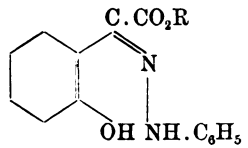
Ob bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Cyclohexanon-oxalester zunächst ein Gemisch der isomeren Verbindungen X und XI entsteht:

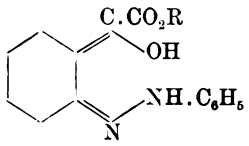
X  XI  ,

oder ob die Indazolderivate aus den isomeren Hydrazonen Xa und XII hervorgehen, läßt sich vorläufig nicht entscheiden.

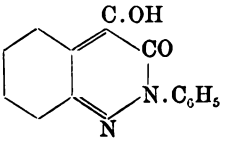
[1]) v. Auwers und Kohlhaas, A. **437**, 58f. (1924).

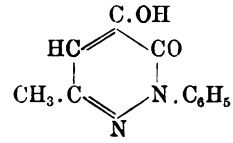
Digitized by Google

Xa 

XII 

Eine gewisse Menge der Verbindung XII — oder des desmotropen Ketons — muß jedoch unter den primären Reaktionsprodukten vorhanden sein, denn man erhält neben den indifferenten Phenyl-hydroindazol-carbonsäureestern einen sodalöslichen Körper, der als ein *Oxypyridazon* von der Formel XIII erkannt wurde; eine solche Substanz kann aber nur aus der Verbindung XII entstanden sein. Wie

XIII 

XIV 

das zum Vergleich von Herrn F. Berndt dargestellte *Phenyl-methyl-oxy-pyridazon*[1]) (XIV), hat die neue Verbindung neben sauren auch basische Eigenschaften und gibt vor allem in salzsaurer Lösung mit Eisenchlorid dieselbe charakteristische Farbreaktion. Auch die Umwandlung in ein Hydroindazolderivat durch Erhitzen mit Salzsäure auf hohe Temperatur gelang; nur spaltete die erwartete Phenyl-hydroindazol-carbonsäure unter den Versuchsbedingungen Kohlendioxyd ab, so daß *2-Phenyl-tetrahydro-indazol* erhalten wurde. Entsprechend bildet sich nach den Beobachtungen von Ach aus dem monocyclischen Oxypyridazon neben einer Methyl-phenyl-pyrazol-carbonsäure eine kleine Menge des betreffenden Pyrazols.

Erwähnt sei noch, daß bei der Kondensation von Phenylhydrazin mit Cyclohexanon-oxalester, ähnlich wie bei analogen Reaktionen, der Verlauf der Umsetzung stark von den äußeren Bedingungen abhängig ist. Während ein Versuch, der bei 0° durchgeführt wurde, von den beiden Phenylhydroindazol-carbonsäureestern fast nur das 2-Derivat lieferte, entstand umgekehrt ebenso überwiegend das 1-Iso-

[1]) F. Ach, A. 253, 53 (1889).

Digitized by Google

mere, als man in doppelter Konzentration bei Zimmertemperatur arbeitete.

Mit der Feststellung, daß die labilen Hydroindazolcarbonamide 2-Derivate sind, blieb, nachdem die Annahme von Stereochemie hinfällig geworden war, für die stabilen Vertreter kaum eine andere Auffassung übrig, als daß sie die isomeren 1-Verbindungen darstellen. Trotzdem war es wünschenswert, hierfür, wenn möglich, auch einen experimentellen Beweis zu erbringen. Man konnte z. B. daran denken, isomere N-Carbonamide der Hydroindazol-3-carbonsäure darzustellen, deren Struktur durch Esterifizierungsversuche zu bestimmen und dann diese Verbindungen durch Abspaltung von Kohlendioxyd in die zugehörigen carboxylfreien Carbonamide überzuführen. Es war jedoch zu befürchten, daß die Carbonamide der Säure weder die Behandlung mit alkoholischer Säure, noch das Erhitzen auf Temperaturen über 200° aushalten würden.

Man wandte sich daher zunächst dem Studium anderer Acylderivate zu. Erwärmt man ein echtes Indazol mit einem Säurechlorid, so entsteht fast ausnahmslos eine 1-Acylverbindung. Läßt man dagegen das Chlorid auf das Indazol bei tiefer Temperatur oder in Pyridin einwirken, oder verwendet man das Silbersalz eines Indazols, so erhält man in vielen Fällen die labilen 2-Acylderivate. Die Tetrahydroindazole verhalten sich anders, denn die verschiedenen Arbeitsweisen liefern nach den bisherigen Erfahrungen stets nur *eine* Art von Säurederivaten. Dies wurde schon früher

Abkömmlinge des

Tetrahydro-indazols	Schmelzp.	*7-Methyl-tetrahydro-indazols*	Schmelzp.
1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat	148–149°	1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat	117–118°
2-[o-Nitrobenzoyl]-derivat	179–180°	2-[o-Nitrobenzoyl]-derivat	146–147°
1-[m-Nitrobenzoyl]-derivat	141–142°	1-[m-Nitrobenzoyl]-derivat	89–90°
1-[m-Nitrobenzoyl]-deriv.	118–118,5°	2-[m-Nitrobenzoyl]-derivat	50–53°
1-Benzoylderivat . . .	58,5–60°	1-Benzoylderivat.	Öl.
2-Benzoylderivat.	Öl.	2-Benzoylderivat.	Öl.
1-Carbonsäure-äthylester.	Öl.	1-Carbonsäure-äthylester.	Öl.
2-Carbonsäure-äthylester.	Öl.	2-Carbonsäure-äthylester.	Öl.

Digitized by Google

kurz mitgeteilt (a. a. O., S. 303, 306) und ist durch einige neuere Versuche bestätigt worden.

Dagegen gelang es, die gesuchten Isomeren durch *Kondensation von Oxymethylen-cyclohexanonen mit Acyl-hydrazinen* zu gewinnen. Einen Überblick über die bisher dargestellten Paare von Isomeren gibt die vorhergehende Tabelle.

In den meisten Fällen ergibt sich die Verschiedenheit der Glieder eines Paares ohne weiteres aus ihren Schmelzpunkten; sind beide Isomere ölig, so können Dichte und Brechungsindex zur Charakteristik dienen (vgl. experimentellen Teil). Gesetzmäßige Beziehungen zwischen der Höhe des Schmelzpunktes und der Struktur sind bei diesen Verbindungen ebensowenig erkennbar, wie bei den entsprechenden Abkömmlingen echter Indazole.

Bei der Untersuchung der Beständigkeitsverhältnisse dieser Säurederivate konnte eine weitgehende Übereinstimmung mit den Acyl-indazolen festgestellt werden. Auch bei den hydrierten Verbindungen sind die in 2-Stellung substituierten Vertreter die labileren und lassen sich in der Regel in die stabilen 1-Derivate umlagern; dabei beobachtet man ähnliche Unterschiede im Grad der Beständigkeit oder Unbeständigkeit wie bei den acylierten Indazolen. Beispielsweise sind die o-Nitrobenzoylverbindungen hier wie dort durch besonders große Beständigkeit ausgezeichnet, während sich die Benzoylderivate leicht umlagern lassen. Soweit man nach den bisherigen Versuchen urteilen kann, scheint jedoch bei den hydrierten Substanzen die Neigung zur Umlagerung im allgemeinen geringer zu sein, denn die beiden 2-[o-Nitrobenzoyl]-derivate halten stundenlanges Kochen mit Nitrobenzol aus und gehen im Vakuum der Wasserstrahlpumpe unverändert über; auch das in der Tabelle verzeichnete 2-[m-Nitrobenzoyl]-derivat vom Schmelzp. 118—118,5° lagert sich erst bei kräftigem Erhitzen in das 1-Isomere um. Erheblich leichter vollzieht sich die Umwandlung bei den Benzoylverbindungen und Carbonsäureestern, doch ist sie bei der öligen Beschaffenheit der meisten dieser Verbindungen schwerer zu verfolgen, und die im experimentellen Teil hierüber mitgeteilten Beobachtungen sind deswegen in

Digitized by Google

einzelnen Punkten nicht unbedingt sicher. Diese Isomerisierungen sollen daher an geeigneten Substanzen noch genauer studiert werden.

Einstweilen wurde diese Aufgabe zurückgestellt, weil zunächst bewiesen werden mußte, daß die neuen Isomeren tatsächlich 2-Derivate und ihre Umlagerungsprodukte 1-Verbindungen sind. Man benutzte hierzu wiederum die schon mehrfach bewährte Methode, indem man die *Acylderivate der Hydroindazol-3-carbonsäure* untersuchte, und zwar in erster Linie die *o-Nitrobenzoylverbindung*, weil bei der festen Haftung dieses Säurerestes die Gefahr unerwünschter Umlagerungen als gering angesehen werden durfte. Durch Erhitzen der Säure mit o-Nitrobenzoylchlorid entstand ein Körper vom Schmelzp. 225—226°, in dem das *1-Nitrobenzoylderivat* vorlag, denn die Verbindung ließ sich leicht und glatt esterifizieren. Das 2-Isomere hoffte man nach Analogien durch Kondensation von Cyclohexanon-oxalsäure mit o-Nitrobenzoyl-hydrazin zu erhalten. Bei vorsichtigem Arbeiten bildete sich ein *normales Hydrazon* der Ausgangssubstanz, das bei 177—178° schmilzt. Ließ man aber die Kondensation in warmem Eisessig oder bei tiefer Temperatur in Gegenwart überschüssiger Mineralsäure vor sich gehen, so ging die Reaktion weiter und führte unter Ringschluß sogleich zu einem N-Nitrobenzoylderivat der Hydroindazol-carbonsäure, jedoch nicht zu dem erwarteten Isomeren, sondern gleichfalls zu der Verbindung vom Schmelzpunkt 225—226°. Auch alle weiteren Versuche unter verschiedenen Bedingungen verliefen — soweit nicht Nebenreaktionen stattfanden — in derselben Weise (vgl. experimentellen Teil). Erwähnt sei nur noch, daß das oben erwähnte Hydrazon beim Erwärmen mit methylalkoholischer Salzsäure in denselben Ester überging, den man auf gleiche Weise aus der fertigen Nitrobenzoyl-hydroindazol-carbonsäure erhalten hatte.

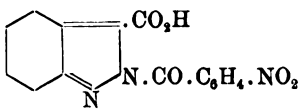
Wurde der Körper vom Schmelzp. 225—226° über seinen Schmelzpunkt erhitzt, so spaltete er Kohlendioxyd ab und ging glatt in das *o-Nitrobenzoyl-hydroindazol* vom Schmelzp. 148—149° über. Da, wie bemerkt, bei dieser

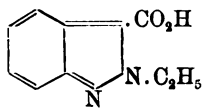
Digitized by Google

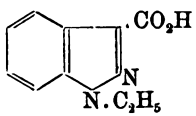
Reaktion trotz der hohen Temperatur eine Verschiebung des Säurerestes nicht anzunehmen ist, weil er sich von vornherein in der begünstigten Stellung befindet, ist damit die Verbindung als *1-Derivat* charakterisiert.

Die Umsetzung von o-Nitrobenzoylhydrazin mit Oxymethylen-cyclohexanon und mit Cyclohexanon-oxalsäure verläuft somit in verschiedener Weise, denn im ersten Fall ist das Endprodukt ein 2-Derivat, im anderen eine 1-Acylverbindung. Man könnte geneigt sein, daraus den Schluß zu ziehen, daß das Hydrazin das eine Mal am Carbonyl im Ring, das andere Mal an der Keto- oder Enolgruppe neben dem Carboxyl angreift. Es ist aber nicht gerade wahrscheinlich, daß die Carboxylgruppe in diesem Maß die Umsetzung an der einen Stelle hindert und an der anderen erleichtert, da die Erfahrungen mit anderen Hydrazinen dagegen sprechen. Beispielsweise liefert Phenylhydrazin sowohl mit dem Oxymethylenderivat wie mit der Keto- oder Enolsäure regelmäßig Gemische von 1- und 2-Derivat, und man hat es bis zu einem gewissen Grad in der Hand, die Reaktion nach dieser oder jener Seite zu lenken.

Es muß daher zunächst versucht werden, die Struktur des unter den bisher angewandten Versuchsbedingungen allein erhaltenen Nitrobenzoyl-hydrazons einwandfrei festzustellen. Denn obwohl es durch Abspaltung von Wasser in ein 1-Derivat des Hydroindazols übergeht, braucht es nicht unbedingt eine entsprechende Konstitution zu besitzen. Vielmehr ist es denkbar, daß in der andernfalls entstehenden Verbindung von der Formel XV der Säurerest

XV 

XVI 

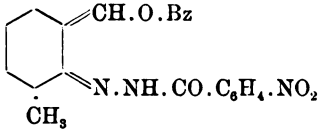
XVII 

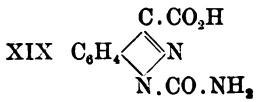
durch die benachbarte Carboxylgruppe zum anderen Stickstoffatom hinübergedrängt wird und daher wandert, obwohl

Digitized by Google

derselbe Rest im carboxylfreien Ring sehr fest haftet. In gewissem Sinn analoge Beobachtungen sind seinerzeit bei den N-Alkyl-indazol-3-carbonsäuren gemacht worden, denn von den isomeren Säuren XVI und XVII spaltet die erste schon bei ihrem Schmelzpunkt (179—180°) lebhaft Kohlendioxyd ab, die andere aber erst bei einer Temperatur, die ungefähr 100° über ihrem Schmelzpunkt (162—163°) liegt.[1]) Bei den Alkyl- wie bei den Acylderivaten der Säure wird durch Nachbarschaft die Haftfestigkeit der Substituenten vermindert, und der loser gebundene — im ersten Fall der Säurerest, im anderen die Carboxylgruppe — verläßt seinen Platz.

Zu dieser Vorstellung paßt gut der Verlauf der Umsetzung zwischen dem *Benzoesäureester* des *Oxymethylen-methyl-cyclohexanons* und *o-Nitrobenzoylhydrazin.* Es entsteht hierbei unter Austritt von Wasser eine Verbindung vom Schmelzp. 161°, die man nach dem, was oben über die Konstitution des benzoylierten Oxymethylen-cyclohexanons und seines Semicarbazons dargelegt wurde, als das normale Nitrobenzoylhydrazon von der Formel XVIII ansehen darf. Durch gelindes Erwärmen mit angesäuertem Alkohol wird die Substanz in das neue, bei 146—147° schmelzende o-Nitrobenzoyl-derivat des 7-Methyl-tetrahydro-indazols verwandelt.

XVIII 

XIX 

Eine Verschiebung des Nitrobenzoylrestes findet in diesem Fall nicht statt, weil der störende Nachbarsubstituent beim Ringschluß in Form von Benzoesäure aus dem Molekül austritt.

Die vorstehenden Betrachtungen finden eine Stütze in dem bemerkenswerten Verlauf der Einwirkung von *Semi-*

[1]) Auwers u. Dereser, B. 52, 1343 (1919). — Die Ziffern 1 und 2 auf Zeile 11 und 10 von unten müssen miteinander vertauscht werden.

Digitized by Google

carbazid auf *Cylohexanon-oxalsäure.* Während man aus den Oxymethylenderivaten der Cyclohexanone und Semicarbazid bei Einhaltung bestimmter Arbeitsweisen die labilen 2-Carbonamide der zugehörigen Tetrahydro-indazole in annähernd quantitativer Ausbeute erhält, ist es bis jetzt nicht gelungen, aus jener Säure auf gleiche Weise ein Semicarbazon oder Carbonamid zu gewinnen, vielmehr führten alle Versuche, auch wenn sie bei niedriger Temperatur und unter sonstigen Vorsichtsmaßregeln angestellt wurden, lediglich zur *Tetrahydro-indazol-3-carbonsäure.* Es ist nicht einzusehen, warum etwa eine Verbindung von der Formel XIX weit leichter verseifbar sein sollte, als andere Pyrazol- und Indazol-carbonamide. Verständlich wird dagegen der merkwürdige Verlauf der Reaktion, wenn man annimmt, daß das Semicarbazid, ebenso wie bei den Oxymethylenverbindungen, am Carbonyl des Kerns angreift, und darauf im Augenblick des Ringschlusses die Carbonamidgruppe durch das Carboxyl von ihrem Platz verdrängt wird. Daß der abgesprengte Rest in diesem Fall nicht an das benachbarte Stickstoffatom tritt, sondern aus dem Molekül verschwindet, hängt aller Wahrscheinlichkeit nach mit seinem geringen Bindungsvermögen zusammen, denn man hat mehrfach beobachtet, daß bei gewissen Reaktionen Radikale von größerer Valenzbeanspruchung im Molekül wandern, während solche von geringerem Affinitätsverbrauch, beispielsweise Allyl, unter den gleichen Bedingungen aus dem Molekül austreten.[1])

Die im Vorstehenden mitgeteilten Beobachtungen sind zwar noch lückenhaft, doch geht aus ihnen mit genügender Sicherheit hervor, daß die Isomerie der Acylverbindungen von Tetrahydro-indazolen allgemein auf *Strukturverschiedenheit* beruht, der Übergang der labilen in die stabilen Formen durch *Wanderung der Säurereste* zustande kommt, und beides auch für die *Carbonamide* gilt. Wallach hat also mit seiner Annahme das Richtige getroffen. Allerdings hat sich ein unmittelbarer Beweis für die Konstitution der stabilen Carbonamide in der Art, wie er für das 1-Nitrobenzoyl-

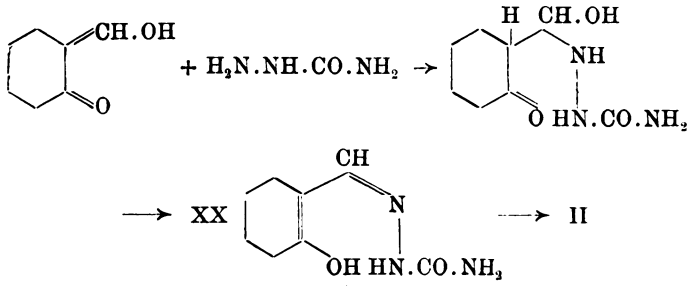
[1]) Vgl. Auwers u. Daniel, J. pr. [2] **110**, 238 (1925).

Digitized by Google

derivat geführt worden ist, bisher nicht erbringen lassen, denn Versuche, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, haben gezeigt, daß die Carbonamide bei der Digestion mit alkoholischer Salzsäure zu leicht verseift werden, und auch die Abspaltung von Kohlendioxyd aus deren Verbindungen anscheinend nicht ohne weitere Veränderungen im Molekül möglich ist. Nachdem aber für das durch direkte Substitution entstehende o-Nitrobenzoyl-derivat des Tetrahydro-indazols nachgewiesen ist, daß in ihm eine 1-Verbindung vorliegt, darf man dasselbe auch für andere, auf gleiche Weise gewonnene Substanzen annehmen, beispielsweise für das *N-Carbonsäurechlorid,* das aus Tetrahydroindazol und Phosgen dargestellt werden kann. Dieses liefert aber bei der Behandlung mit Ammoniak das *stabile Carbonamid* vom Schmelzp. 187°, dessen Formel hierdurch von neuem bestätigt wird.

Von Interesse ist in diesem Zusammenhang noch folgende Beobachtung: Bei den früheren Versuchen hatte die Umsetzung zwischen Oxymethylen-cyclohexanon und Semicarbazid regelmäßig über das zunächst entstehende Semicarbazon hinaus zu einem Hydroindazol-carbonamid geführt, und zwar wurde unter bestimmten Bedingungen ausschließlich das *labile 2-Derivat* erhalten. Es wurde nun gefunden, daß bei der Einwirkung von Semicarbazid auf eine Lösung der Oxymethylenverbindung in Natriumbicarbonat ein *Monosemicarbazon* entsteht, das zwar auch zur Wasserabspaltung neigt, bei einiger Vorsicht jedoch in reinem Zustand isoliert werden kann. Unter dem Einfluß von Mineralsäure geht diese Substanz selbst bei Temperaturen unter 0° glatt in das *stabile Carbonamid* (187°) über. Offenbar lagert sich bei der Bildung jenes Semicarbazons das Semicarbazid zunächst an das durch Hydrolyse frei gewordene Oxymethylenketon an, und der Prozeß führt nach dem Schema (S. 225) zum 1-Carbonamid. Daß das Semicarbazon XX in Natronlauge löslich ist, könnte vielleicht zunächst etwas befremden, jedoch geht auch aus anderen Beobachtungen hervor, daß Körper mit der Atomgruppierung $-C=C-C=N-N-$ Enolcharakter haben. $\dot{O}H$

Digitized by Google



Zum Schluß soll nicht verschwiegen werden, daß Versuche über die Umwandlung gewisser Oxim-semicarbazone von Oxymethylen-cyclohexanonen in Isoxazole Ergebnisse geliefert haben, die zum Teil nicht ohne weiteres im Einklang mit den hier mitgeteilten Konstitutionsbestimmungen erscheinen. Die zur Aufklärung dieser Verhältnisse erforderlichen Untersuchungen sind noch nicht abgeschlossen; es soll daher auf diese Dinge hier nicht eingegangen werden. Auch die früheren Arbeiten über die Alkylderivate der Tetrahydro-indazole werden zurzeit mit Hilfe der neuen Methoden nachgeprüft. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen wird gleichfalls später berichtet werden.

Herrn Dr. B. Ottens, der den größten Teil der im folgenden beschriebenen Versuche durchgeführt hat, danke ich bestens für seine treffliche Hilfe; einige ergänzende Versuche verdanke ich Herrn Dr. K. Bähr, dessen Anteil an den betreffenden Stellen durch ein beigefügtes (B) kenntlich gemacht ist.

Experimenteller Teil.

1- und 2-Phenyl-4,5,6,7-tetrahydro-indazol-3-carbonsäure.

Als Ausgangsmaterial diente der rohe Cyclohexanonoxalsäureester. Je 10 g Ester wurden einmal bei 0° in 50 ccm Alkohol (Versuch *A*), das andere Mal bei gewöhnlicher Temperatur in 25 ccm Alkohol (Versuch *B*) gelöst und darauf mit 1 ccm Eisessig und 5,4 g Phenylhydrazin versetzt. Nach 1 Stunde gab man in Wasser, nahm das

Digitized by Google

Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte mit Natronlauge und dann mit Salzsäure durch, verjagte den Äther, verseifte den hinterbliebenen Ester mit alkoholischer Natronlauge und kochte schließlich das erhaltene Säuregemisch mit 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure.

In Versuch *A* wurde nur eine geringe Menge des Rohproduktes verestert; die Hauptmenge der Säure blieb unverändert und stellte daher das *2-Phenyl-derivat* (VIII) dar. Weißes Krystallpulver aus Benzol. Schmilzt bei 194° bis 195° unter vorhergehendem Erweichen. Leicht löslich in Alkohol und Chloroform, mäßig in Benzol, schwer in Benzin.

0,0816 g Subst.: 8,3 ccm N (11°, 736 mm).

$C_{19}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,7.

Bei der trocknen Destillation lieferte die Säure ein *Phenyl-indazol*, dessen *Pikrat* bei 126—127° schmolz und mit dem Pikrat vom Schmelzp. 126,5—127,5° des früher auf anderem Wege dargestellten und als *2-Derivat* aufgefaßten Phenyl-indazols keine Schmelzpunktserniedrigung gab.

In Versuch *B* wurde umgekehrt die Rohsäure fast vollständig verestert. Den so gewonnenen *Methylester* reinigte man durch Umkrystallisieren aus Benzin. Abgestumpfte Nadeln vom Schmelzp. 109—110°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,0996 g Subst.: 9,9 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{15}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 10,9 Gef. N 11,2.

Durch Erwärmen mit alkoholischem Alkali erhielt man aus dem Ester die freie *1-Phenyl-3-carbonsäure* (IX) und krystallisierte sie aus Benzol um. Farbloses Krystallpulver vom Schmelzp. 163—164°. Schwer löslich in Wasser und Benzin, mäßig in Benzol und Chloroform, leicht in Alkohol.

0,1000 g Subst.: 10,5 ccm N (21°, 744 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$ Ber. N 11,6 Gef. N 11,6.

Durch Abspaltung von Kohlendioxyd ging die Säure in ein *Phenyl-indazol* über, dessen *Pikrat* bei 125—126° schmolz und die Mischprobe mit dem bei derselben Tem-

Digitized by Google

peratur schmelzenden Pikrat des früher dargestellten *1-Phenyl-derivates* aushielt.

2-Phenyl-4-oxy-5,6,7,8-tetrahydrobenzo-pyridazon-(3) (XIII).

Dieser Körper trat bei beiden Versuchen als Nebenprodukt auf. Er ging beim Durchschütteln der ätherischen Lösung des ursprünglichen Kondensationsproduktes mit Natronlauge in diese hinein, fiel beim Ansäuern wieder aus und wurde durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Weiße, verfilzte Nädelchen, die bei 189—190° schmelzen, aber bereits etwas vorher erweichen. Leicht löslich in Benzol, mäßig in heißem Alkohol, schwer in Äther und Benzin. Wird sowohl von Soda wie von konz. Salzsäure aufgenommen.

0,1301 g Subst.: 0,3314 g CO_2, 0,0682 g H_2O. — 0,0595 g Subst.: 6,3 ccm N (21°, 750 mm).

$C_{14}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 69,4	H 5,8	N 11,6
	Gef. „ 69,5	„ 5,9	„ 11,8.

0,5 g des Pyridazons wurden 3 Stunden mit rauchender Salzsäure im Rohr auf 200° erhitzt. 0,2 g waren, abgesehen von geringer Verkohlung, unverändert geblieben; der größere Teil war in *2-Phenyl-tetrahydro-indazol* verwandelt worden, das durch sein Pikrat vom Schmelzp. 126—127° identifiziert wurde.

N-Acylderivate des Tetrahydro-indazols.

1-[o-Nitrobenzoyl]-derivat. Wurde wie früher (a. a. O., S. 303) durch kurzes Erhitzen des Hydroindazols mit o-Nitrobenzoylchlorid auf 140—150° gewonnen, jedoch schmolz das Präparat nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol bei 148—149°, statt bei 129—130°. Es wurde daher zur Sicherheit analysiert.

0,1963 g Subst.: 0,4479 g CO_2, 0,0857 g H_2O.

$C_{14}H_{13}O_3N_3$	Ber. C 62,0	H 4,8
	Gef. „ 62,2	„ 4,9.

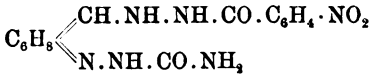
Warum der Schmelzpunkt der früher auf verschiedenen Wegen gewonnenen, wiederholt umkrystallisierten Präparate

Digitized by Google

regelmäßig zu tief gefunden worden ist, ließ sich nicht mehr feststellen.

Die gleiche Verbindung vom Schmelzp. 148—149° entstand, als man das bekannte *Semicarbazon* vom *benzoylierten Oxymethylen-cyclohexanon* (a. a. O., S. 298) in Alkohol aufschlämmte, die äquivalente Menge o-Nitrobenzoyl-hydrazin zufügte und das Ganze $^1/_2$ Tag auf dem Wasserbad kochte. Man filtrierte heiß vom Ungelösten ab und fügte zum Filtrat Wasser; der entstandene Niederschlag erwies sich als der oben beschriebene Körper.

Benzal-semicarbazon, das in gleicher Weise mit o-Nitrobenzoyl-hydrazin gekocht wurde, blieb unverändert. Man könnte daraus folgern, daß auch in dem anderen Semicarbazon nicht das Semicarbazid, sondern der Benzoesäurerest verdrängt wird und primär eine Substanz von der Formel



entsteht, aus der durch Abspaltung von Semicarbazid ein Nitrobenzoyl-derivat des Hydroindazols mit 1-Stellung des Substituenten hervorgeht. Indessen ist dieser Schluß nicht zwingend, da man nicht weiß, ob die beiden Semicarbazone tatsächlich ungefähr gleich widerstandsfähig gegen das Nitrobenzoyl-hydrazin sind. Für die Struktur des Nitrobenzoyl-hydroindazols ist daher dieser Versuch nicht beweisend.

2-[*o-Nitrobenzoyl*]-*derivat.* Der Körper schied sich ab, als man eine alkoholische Lösung von 3,1 g Oxymethylen-cyclohexanon und 4,6 g o-Nitrobenzoyl-hydrazin, die mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzt war, auf dem Wasserbad erwärmte. Farblose Krystalle aus Alkohol. Schmelzp. 179—180°. Leicht löslich in Aceton, Chloroform und Benzol, schwerer in Alkohol und Äther.

0,1700 g Subst.: 0,3877 g CO_2, 0,0746 g H_2O. — 0,1043 g Subst.: 13,9 ccm N (15°, 758 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$	Ber. C 62,0	H 4,8	N 15,5
	Gef. „ 62,2	„ 4,9	„ 15,5.

$2^1/_2$stündiges Kochen mit Nitrobenzol lagerte die Substanz nicht um; ebenso ging sie bei der Destillation im Vakuum unverändert über.

1-[m-Nitrobenzoyl]-derivat. Man ließ Tetrahydro-indazol und m-Nitrobenzoylchlorid in einem Gemisch von Pyridin und wenig Äther

Digitized by Google

aufeinander einwirken, saugte den entstandenen Krystallbrei ab, befreite ihn durch Waschen mit verdünnter Salzsäure von salzsaurem Pyridin und krystallisierte den Rückstand aus Alkohol um. Farblose Nädelchen vom Schmelzp. 140—142°. Leicht löslich in Chloroform und Benzol, mäßig in Alkohol und Äther.

0,1024 g Subst.: 13,6 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$ Ber. N 15,5 Gef. N 15,4.

2-[m-Nitrobenzoyl]-derivat. Wurde wie die entsprechende *ortho*-Verbindung dargestellt. Nach 15 Minuten kühlte man die Lösung ab, brachte das ausfallende Öl durch Reiben zum Erstarren und krystallisierte die Substanz aus Alkohol um. Glänzende Blättchen vom Schmelzp. 118—118,5°. Löslichkeitsverhältnisse ähnlich wie bei den Isomeren.

0,1185 g Subst.: 16,1 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{14}H_{13}O_3N_3$ Ber. N 15,5 Gef. N 15,8.

Im Schmelzfluß bei einer Temperatur von etwa 200° lagerte sich die Verbindung in 15 Minuten in das stabile 1-Derivat um. Halbstündiges Kochen in Benzol, Toluol oder Xylol war ohne Einwirkung; bei längerem Kochen in Cumol oder Nitrobenzol trat Zersetzung ein.

1-Benzoyl-derivat. Aus Hydroindazol und Benzoylchlorid in Pyridin. Derbe Prismen aus Petroläther. Schmelzp. 58,5—60°. Siedep.$_{13}$ 208° bis 210°. In den meisten organischen Mitteln leicht löslich.

0,1129 g Subst.: 12,3 ccm N (14°, 754 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,7.

$d_4^{99,4} = 1{,}1064$; daraus $d_4^{102,0} = 1{,}1038$. — $n_a = 1{,}56226$, $n_{He} = 1{,}56971$, $n_\beta = 1{,}58533$ bei 102,0° (*B*).

	M_a	M_D	$M_\beta - M_a$
Ber. für $C_{14}H_{14}O''^{N-N=C}{}_{C-N-CO}\rangle_4$ (226,13)	64,02	64,49	1,57
Gef.	66,46	67,19	2,23
EM	+2,44	+2,70	+0,66
EΣ	+1,08	+1,19	+42%

2-Benzoyl-derivat. Eine mit 2 Tropfen verdünnter Salzsäure versetzte alkoholische Lösung von 2,5 g Oxymethylen-cyclohexanon und 2,7 g Benzoyl-hydrazin ließ man mehrere Stunden bei Zimmertemperatur stehen, goß dann in Wasser, nahm das ölige Reaktionsprodukt in Äther auf, schüttelte die Lösung mit verdünnter Natronlauge durch, trocknete und saugte schließlich den Äther im Vakuum ab. Es hinterblieb ein dickflüssiges Öl, das weder in einer Kältemischung, noch beim Impfen mit 1-Derivat erstarrte.

0,1084 g Subst.: 12,1 ccm N (20°, 750 mm).

$C_{14}H_{14}ON_2$ Ber. N 12,4 Gef. N 12,5.

Digitized by Google

Für eine optische Untersuchung war das Präparat nicht genügend rein. Ließ man die Substanz $^1/_4$ Stunde im Vakuum unter Rückfluß sieden oder mehrere Tage bei Zimmertemperatur stehen, so verwandelte sie sich in das feste Isomere. Indessen verhielten sich später dargestellte Präparate nicht ganz gleichartig; die Bedingungen, unter denen eine Umlagerung erfolgt, müssen daher noch genauer festgestellt werden.

1-Carbonsäure-äthylester (B). Das Hydroindazol wurde mit der zweifach molekularen Menge Chlorameisensäure-äthylester bis zum Aufhören der Salzsäureentwicklung — etwa 3 Stunden — im Kochsalzbad erhitzt. Um das entstandene salzsaure Tetrahydro-indazol, das zum Teil bereits auskrystallisiert war, vollständig abzuscheiden, verrieb man das Gemisch mit absolutem Äther, saugte dann das Salz ab, dampfte das Filtrat ein und destillierte den Rückstand im Vakuum. Unter 18 mm Druck ging der Ester bei 170° als zähflüssiges Öl über. Aus 4 g Hydroindazol erhielt man 4 g Ester. Der Körper wird von 2n-Salzsäure aufgenommen.

Von konz. wäßrigem Ammoniak wird er auch in der Wärme nicht sofort angegriffen; schüttelt man den Ester aber stundenlang damit, so wird er allmählich zum Hydroindazol verseift. Carbonamid wurde bei diesen Versuchen nicht erhalten.

0,1081 g Subst.: 0,2450 g CO_2, 0,0728 g H_2O. — 0,1094 g Subst.: 14,3 ccm N (19°, 738 mm).

$C_{10}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 61,8	H 7,3	N 14,4
	Gef. „ 61,8	„ 7,5	„ 14,5.

Die Konstanten verschiedener Präparate, die teils nach einmaliger Rektifikation, teils nach $^1/_2$stündigem Sieden im Vakuum untersucht wurden, stimmten innerhalb der Fehlergrenzen überein. Es genügt daher, die Werte für ein beliebiges Präparat hier wiederzugeben.

$d_4^{16,5} = 1{,}1306$. — $d_4^{20} = 1{,}127$. — $n_\alpha = 1{,}51243$, $n_{He} = 1{,}51631$, $n_\beta = 1{,}52581$, $n_\gamma = 1{,}53417$ bei 16,5°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5147$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$	$M_\gamma - M_\alpha$
Ber. f. $C_{10}H_{14}O{\cdot}O''{\cdot}N{\cdot}N{=}C{\cdot}C{\cdot}N{\cdot}CO$	(194,13)	50,95	51,27	1,07	1,78
Gef.		51,56	51,89	1,13	1,83
EM		+0,61	+0,62	+0,06	+0,05
EΣ		+0,31	+0,32	+6%	+3%

Digitized by Google

2-Carbonsäure-äthylester (B). Man ließ eine mit zwei Tropfen konz. Schwefelsäure versetzte Lösung äquimolekularer Mengen von Oxymethylen-derivat und Hydrazincarbonsäure-äthylester 12 Stunden bei Zimmertemperatur stehen, saugte darauf den Alkohol ab, nahm in Äther auf, schüttelte die Lösung mit eiskalter verdünnter Salzsäure und verdünnter Natronlauge durch, trocknete und saugte schließlich so lange Luft hindurch, bis der Brechungsindex des Rückstandes konstant geworden war.

Dieser Ester ist gleichfalls ein zähflüssiges Öl und siedet im Vakuum genau bei der gleichen Temperatur. Vermutlich findet hierbei eine partielle Umlagerung in das 1-Isomere statt, doch scheint sie nur geringfügig zu sein, denn die Konstanten eines einmal unter 18 mm bei 170° übergegangenen Präparates wichen nur wenig von denen der ursprünglichen Substanz ab. Bei längerem Sieden unter vermindertem Druck näherten sich die Konstanten mehr und mehr denen des 2-Derivates, jedoch waren diese nach 1 Stunde noch nicht erreicht. Ein sicherer Schluß auf den Grad der Einheitlichkeit des ursprünglichen Esters und das Maß seiner Umwandlung läßt sich aus den in größerer Zahl angestellten Beobachtungen nicht ziehen; es sollen daher hier nur die Werte nebeneinander gestellt werden, die ein Präparat ursprünglich (I) und nach 1 stündigem Sieden (II) besaß. Die Analyse wurde von dem gleichen Präparat ausgeführt, nachdem es einmal im Vakuum überdestilliert worden war.

0,1165 g Subst.: 0,2625 g CO_2, 0,0770 g H_2O.

$C_{10}H_{14}O_2N_2$	Ber. C 61,8	H 7,3
	Gef. „ 61,5	„ 7,4.

I. $d_4^{17,0} = 1{,}1408$. — $d_4^{20} = 1{,}138$. — $n_\alpha = 1{,}50947$, $n_{He} = 1{,}51334$, $n_\beta = 1{,}52266$ bei 17,0°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5120$.

II. $d_4^{18,3} = 1{,}1329$. — $d_4^{20} = 1{,}131$. — $n_\alpha = 1{,}51091$, $n_{He} = 1{,}51498$, $n_\beta = 1{,}52448$ bei 18,3°. — $n_{He}^{20} = 1{,}5141$.

		M_α	M_D	$M_\beta - M_\alpha$
Ber. für $C_{10}H_{14}O{\cdot}O''{}^{N-N=C}{}_{C-N-CO}{}^{|=}$ (194,13)		50,95	51,27	1,07
Gef.	I	50,85	51,18	1,17
	II	51,33	51,67	1,14

Digitized by Google

4,5,6,7-Tetrahydro-indazol-3-carbonsäure.

Das Ausgangsmaterial, die *Cyclohexanon-(2)-oxalsäure-(1)*, wurde z. T. genau nach der von Kötz und Michels[1]) gegebenen Vorschrift dargestellt. Bei einem anderen Teil ging man vom freien Cyclohexanonoxalsäureester aus, gab 5 Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 100 ccm Wasser hinzu, und verfuhr dann ebenso, d. h. man leitete ½ Stunde Wasserdampf durch das Gemisch, goß darauf den fast klaren Kolbeninhalt durch ein Faltenfilter und brachte schließlich die Säure durch starkes Abkühlen zur Abscheidung. Die Ausbeuten waren in beiden Fällen gut; der Schmelzpunkt wurde bei 123—124°, statt 121°, gefunden.

Zur Umwandlung in die hydrierte Indazol-carbonsäure gab man die Säure mit etwas mehr als der berechneten Menge essigsaurem Hydrazin in Alkohol unter Kühlung zusammen. Die Säure schied sich sofort unter starker Wärmeentwicklung aus und wurde aus Eisessig umkrystallisiert. Weiße Nadeln vom Schmelzp. 254°. Sehr schwer löslich in Äther, Aceton und Benzol, schwer in heißem Alkohol, leichter in Eisessig.

0,0745 g Subst.: 0,1570 g CO_2, 0,0412 g H_2O. — 0,1168 g Subst.: 17,6 ccm N (18°, 742 mm).

$C_8H_{10}O_2N_2$	Ber. C 57,8	H 6,1	N 16,9
	Gef. „ 57,5	„ 6,2	„ 16,9.

1-[*o-Nitrobenzoyl*]-*derivat*. Äquimolekulare Mengen von Säure und o-Nitrobenzoylchlorid wurden so lange auf 160° erhitzt, bis keine Salzsäure mehr entwich. Weiße, kleine Nadeln aus Eisessig. Schmelzpunkt 225—226°. Hat ähnliche Löslichkeitsverhältnisse wie die Stammsubstanz.

0,1428 g Subst.: 17,0 ccm N (18°, 744 mm).

$C_{15}H_{13}O_5N_3$ Ber. N 13,3 Gef. N 13,4.

Durch schnelle Destillation im Vakuum entstand unter Abspaltung von Kohlendioxyd das 1-[*o-Nitrobenzoyl*]-*tetrahydro-indazol* vom Schmelzp. 148—149°.

Als man das Nitrobenzoylderivat der Säure ¼ Stunde mit 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure kochte, wurde quantitativ ihr *Methylester* gebildet. Weiße Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 193—194°. Schwer löslich in Benzol, leicht in heißem Alkohol und in Eisessig.

0,0970 g Subst.: 11,2 ccm N (19°, 745 mm).

$C_{16}H_{15}O_5N_3$ Ber. N 12,8 Gef. N 12,9.

[1]) A. 350, 211 (1906).

Digitized by Google

Denselben Ester erhielt man auch, als man das Rohprodukt des Nitrobenzoylderivates in gleicher Weise behandelte, oder auf das Silbersalz der Säure Jodmethyl einwirken ließ. Nach 1 tägigem Stehen in alkoholischer Natronlauge war ein Teil des Esters noch unverändert, der Rest in *Tetrahydro-indazol* und *o-Nitrobenzoesäure* verwandelt.

o-Nitrobenzoyl-hydrazon der Cyclohexanon-(2)-oxalsäure-(1).

Als man eine alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen der beiden Komponenten nach Zusatz von 2 Tropfen verdünnter Salzsäure $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad erwärmte, schied sich das Hydrazon als weißes Krystallpulver ab, das sich am Licht gelb färbte. Nadeln aus Eisessig. Schmelzp. 177—178°. Mäßig löslich in heißem Alkohol und Eisessig, im übrigen meist unlöslich.

0,0944 g Subst.: 0,1872 g CO_2, 0,0370 g H_2O.[1]) — 0,0933 g Subst.: 10,5 ccm N (17°, 742 mm).

$C_{15}H_{15}O_6N_3$	Ber. C 54,2	H 4,2	N 12,6
	Gef. „ 54,1	„ 4,4	„ 12,7.

Man erhielt das Hydrazon auch, als man die Kondensation in kaltem Eisessig vornahm, oder der alkoholischen Lösung stärkere Salzsäure zufügte. Erhitzte man das Gemisch $^1/_4$ Stunde in Eisessig, so entstand neben dem *Hydrazon* die 1,3-[*o-Nitrobenzoyl*]-*tetrahydro-indazol-carbonsäure*; $1^1/_2$ stündiges Kochen in Eisessig führte zur einfachen *Tetrahydro-indazol-carbonsäure.* Erhitzte man das Hydrazon mit 3-proc. methylalkoholischer Salzsäure, so bildete sich der oben beschriebene *Ester* der *hydrierten Nitrobenzoyl-indazol-carbonsäure.*

Kondensierte man Cyclohexanon-oxalsäure und o-Nitrobenzoyl-hydrazin in *sodaalkalischer* Lösung, so entstand neben dem *Hydrazon* vom Schmelzp. 177—178° das *o-Nitrobenzoyl-hydrazon* des *Cyclohexanons.* Arbeitete man dagegen in Gegenwart überschüssiger Salzsäure bei 0°, so erhielt man gleichfalls das genannte *Hydrazon* und neben ihm die *Nitrobenzoyl-tetrahydro-indazol-carbonsäure* vom Schmelzpunkt 225—226°.

Bei keinem der vielen Versuche wurden Anzeichen für

[1]) Analyse von Herrn P. Heimke.

Digitized by Google

das Auftreten eines isomeren Nitrobenzoylderivates der Tetrahydro-indazol-carbonsäure beobachtet.

Versuche über Semicarbazone (B).

Um die Cyclohexanon-oxalsäure in ein Semicarbazon und dieses weiter in ein Carbonamid der Hydroindazol-carbonsäure zu verwandeln, ließ man die Säure mit Semicarbazid in verdünnter alkoholisch-essigsaurer oder alkoholisch-salzsaurer oder schwach alkalischer Lösung bei Zimmertemperatur stehen. In allen Fällen schied sich entweder freiwillig oder beim Ansäuern ein weißes krystallinisches Pulver aus, das im Rohzustand gegen 250° schmolz. Auch eine Wiederholung des ersten Versuchs bei — 15° führte zu demselben Ergebnis. Durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Äther stieg der Schmelzpunkt dieser Produkte auf 254°; Zusatz von *Tetrahydro-indazol-3-carbonsäure* rief keine Depression hervor, und auch die sonstigen Eigenschaften der Substanz bewiesen, daß die genannte Säure vorlag. Außerdem wurde eine Probe analysiert.

0,0614 g Subst.: 9,1 ccm N (16°, 745 mm).

$C_8H_{10}C_2N_2$ Ber. N 16,9 Gef. N 16,9.

Gegenversuche mit dem stabilen Carbonamid des Hydroindazols ergaben, daß es unter den angewandten Versuchsbedingungen nicht verseift wird, wie ja schon aus seinen verschiedenen Bildungsweisen (a. a. O., S. 298f.) hervorgeht. Leitete man aber in eine methylalkoholische Lösung des Carbonamids $^1/_2$ Stunde trocknen Chlorwasserstoff ein, so erhielt man salzsaures *Hydroindazol.*

Tetrahydro-indazol-1-carbonsäurechlorid. In eine absolut-ätherische Lösung des Hydroindazols leitete man langsam Phosgen ein, bis der erst entstandene Niederschlag wieder verschwunden war, saugte den Äther ab und krystallisierte den Rückstand aus Benzol um. Weißes, krystallinisches Pulver, das je nach der Schnelligkeit des Erhitzens zwischen 162° und 165° schmilzt.

0,0548 g Subst.: 3,02 ccm $^n/_{10}$-$AgNO_3$.

$C_8H_9ON_2Cl$ Ber. Cl 19,2 Gef. Cl 19,5.

Zum Austausch des Chlors gegen die Aminogruppe leitete man 10 Minuten gut getrocknetes Ammoniak in eine

Digitized by Google

Lösung des Chlorids in absolutem Benzol ein. Der rasch ausfallende Niederschlag bestand größtenteils aus Salmiak; nur eine kleine Menge blieb beim Verreiben mit Wasser ungelöst und erwies sich durch Schmelzpunkt, Mischschmelzpunkt und sonstige Eigenschaften als das *stabile 1-Carbonamid* des Hydroindazols. Beiläufig wurde bei dieser Gelegenheit festgestellt, daß ein vor etwa 6 Jahren dargestelltes Präparat des labilen 2-Derivates noch unverändert war.

Die benzolische Mutterlauge hinterließ beim Eindunsten reichliche Mengen von *Hydroindazol*. Da Feuchtigkeit nach Möglichkeit ausgeschlossen worden war, hatte vermutlich nicht Wasser, sondern das überschüssige Ammoniak primär entstandenes Carbonamid verseift. In der Tat stieg die Ausbeute an Carbonamid erheblich, wenn man nur ganz kurz Ammoniak einleitete.

Semicarbazon des 2-Oxy-cyclohexenyl-formaldehyds (XX).

Man löst Oxymethylen-cyclohexanon in Natriumbicarbonat, gibt eine gleichfalls mit Natriumbicarbonat neutralisierte Lösung der äquivalenten Menge salzsauren Semicarbazids hinzu und läßt das Ganze einige Tage stehen. Es scheiden sich allmählich, rosettenförmig angeordnete Nadeln ab, die sich in kleineren Mengen aus Alkohol umkrystallisieren lassen. Versucht man größere Mengen zu verarbeiten, so tritt wegen des längeren Erwärmens leicht Ringschluß ein. Weiße Nädelchen vom Schmelzp. 189°. Mäßig löslich in heißem Alkohol, unlöslich in Chloroform und Benzol. Wird von Sodalösung nicht aufgenommen, löst sich aber — farblos — in Natronlauge.

0,0919 g Subst.: 18,7 ccm N (17°, 745 mm).

$C_8H_{13}O_2N_3$ Ber. N 22,9 Gef. N 23,0.

Schlämmt man die Verbindung bei $-15°$ in Alkohol auf und setzt einige Tropfen Salzsäure hinzu, oder fällt man sie bei derselben Temperatur aus der wäßrigen Lösung ihres Natriumsalzes mit verdünnter Essigsäure aus, so erhält man stets das stabile *1-Carbonamid* vom Schmelzpunkt 187°.

Digitized by Google

N-Acylderivate des 7-Methyl-tetrahydro-indazols.

1-[*o-Nitrobenzoyl*]-*derivat.* Ein Präparat wurde aus dem Hydroindazol und o-Nitrobenzoylchlorid in Pyridin bereitet, das andere aus dem ätherlöslichen Silbersalz des Hydroindazols (a. a. O., S. 305). Beide Präparate fielen aus ätherischer Lösung auf Zusatz von Petroläther in feinen Blättchen aus und schmolzen bei 117—118°. Da der Schmelzpunkt der früher dargestellten Präparate zwischen 104° und 107° gefunden worden war, wurde die Substanz nochmals analysiert.

0,0673 g Subst.: 8,75 ccm N (20°, 754 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 14,7 Gef. N 14,7.

2-[*o-Nitrobenzoyl*]-*derivat.* Als man äquimolekulare Mengen von Oxymethylen-methyl-cyclohexanon und o-Nitrobenzoyl-hydrazin auf dem Wasserbad erwärmte, entstand eine Substanz, die sich in Natronlauge löste und bei vorsichtigem Ansäuern wieder ausfiel. Die amorphe, grünlich-gelbe Masse begann beim Trocknen Wasser abzuspalten und stellte vermutlich ein *Nitrobenzoyl-hydrazon* des Ausgangsmaterials dar. Leicht löslich in Alkohol und Aceton, schwer in Äther und Benzol. Der Schmelzpunkt lag ungefähr bei 137—140°.

Da die Substanz wegen ihrer Zersetzlichkeit nicht in der üblichen Weise gereinigt werden konnte, stimmte die Analyse nur annähernd.

0,1419 g Subst.: 16,5 ccm N (16°, 746 mm).

$C_{15}H_{17}O_4N_3$ Ber. N 13,9 Gef. N 13,2.

Zur Umwandlung in die bicyclische Verbindung erwärmte man das Hydrazon kurze Zeit mit Alkohol und 2 Tropfen Säure auf dem Wasserbad und fällte dann das Reaktionsprodukt mit Wasser aus. Feine, weiße Nadeln aus Alkohol. Schmelzp. 146—147°. Leicht löslich in Aceton, Äther und Benzol, schwerer in Alkohol und Eisessig.

0,1275 g Subst.: 16,9 ccm N (18°, 749 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 14,7 Gef. N 15,0.

Nach $1^1/_2$ stündigem Erhitzen in siedendem Nitrobenzol war der Körper noch unverändert.

Als man eine kaltgesättigte alkoholische Lösung vom *Benzoesäureester* des Oxymethylen-methyl-cyclohexanons und von o-Nitrobenzoyl-hydrazin bei Zimmertemperatur stehen ließ, schied sich allmählich ein feines, gelblich-grünes Krystallpulver aus, das aus Alkohol umkrystallisiert wurde und sich bei der Analyse als das *normale Hydrazin* von der Formel XVIII erwies.

0,1221 g Subst.: 0,2898 g CO_2, 0,0597 g H_2O. — 0,0775 g Subst.: 7,2 ccm N (18°, 746 mm).

$C_{22}H_{21}O_5N_3$	Ber. C 64,8	H 5,2	N 10,3
	Gef. „ 64,7	„ 5,5	„ 10,5.

Digitized by Google

Schmelzp. 161°. Sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Aceton und Benzol, mäßig in Alkohol. Beim Erwärmen mit Alkohol und 1 Tropfen Salzsäure ging die Substanz in das eben beschriebene 2-Nitrobenzoylderivat vom Schmelzp. 146—147° über.

1-[*m-Nitrobenzoyl*]-*derivat.* Äquimolekulare Mengen von Hydroindazol, m-Nitrobenzoylchlorid und Pyridin gab man in Äther unter Kühlung zusammen und krystallisierte das in üblicher Weise isolierte Reaktionsprodukt aus Alkohol um. Farblose Krystalle vom Schmelzpunkt 89—90°. Löslichkeit ähnlich wie die des 2-*ortho*-Derivates.

0,1506 g Subst.: 19,8 ccm N (17°, 746 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 14,7 Gef. N 14,9.

2-[*m-Nitrobenzoyl*]-*Derivat.* Eine, mit 2 Tropfen Salzsäure versetzte, alkoholische Lösung äquimolekularer Mengen von Oxymethylen-Derivat und m-Nitrobenzoyl-Hydrazin erwärmte man $^1/_4$ Stunde auf dem Wasserbad, goß das Gemisch am nächsten Tag in Wasser, nahm das ausgeschiedene Öl im Chloroform auf, trocknete und verdampfte das Lösungsmittel durch häufiges, andauerndes Verreiben mit Petroläther, ließ sich das hinterbliebene Öl allmählich in ein gelbes Pulver verwandeln, das bei 48—50° schmolz. Um die letzten Reste des hartnäckig anhaftenden Petroläthers zu entfernen, erhitzte man die Substanz 8—10 Stunden auf dem Wasserbad. Beim Abkühlen erstarrte sie krystallinisch; der Schmelzpunkt war um 3—4° gestiegen. Leicht löslich in Alkohol, Chloroform und Benzol, schwer in Äther.

0,0664 g Subst.: 8,9 ccm N (15°, 738 mm).

$C_{15}H_{15}O_3N_3$ Ber. N 14,7 Gef. N 15,2.

Eine Umlagerung in das isomere 1-Derivat ist bis jetzt noch nicht gelungen.

1-*Benzoylderivat.* Aus dem Hydroindazol und Benzoylchlorid in ätherischer Lösung. Farbloses, dickflüssiges Öl vom Siedep.$_{12}$ 202°. Erstarrte auch in einer Kältemischung nicht. $d_4^{20} = 1{,}139$; $n_{He}^{20} = 1{,}5870$.

0,1880 g Subst.: 19,6 ccm N (17°, 737 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$ Ber. N 11,7 Gef. N 11,7.

2-*Benzoylderivat.* Aus dem Oxymethylenderivat und Benzoylhydrazin. Gelbliches Öl. Ein rasch im Vakuum überdestilliertes Präparat besaß folgende Konstanten: $d_4^{20} = 1{,}127$; $n_{He}^{20} = 1{,}5804$.

0,1052 g Subst.: 10,6 ccm N (18°, 748 mm).

$C_{15}H_{16}ON_2$ Ber. N 11,7 Gef. N 11,4.[1])

Als die Substanz darauf ein zweites Mal, aber ganz langsam, überdestilliert worden war, hatten sich die Konstanten denen des 1-Isomeren genähert: $d_4^{20} = 1{,}137$; $n_{He}^{20} = 1{,}5838$.

[1]) Analyse von Herrn Dr. H. Mauss.

Digitized by Google

Nach ½ stündigem Sieden unter Rückfluß — Siedep.$_{11}$ 202—204° — beobachtete man d_4^{20} = 1,137 und n_{He}^{20} = 1,5854. Das 2-Derivat war also anscheinend so gut wie vollständig in das Isomere umgewandelt.

1-*Carbonsäure-äthylester.* Das Hydroindazol wurde 3 Stunden mit überschüssigem Chlorameisensäureester im Kochsalzbad erhitzt. Farbloses Öl vom Siedep.$_{12}$ 161—163°. d_4^{20} = 1,109; n_{He}^{20} = 1,5102.

0,1171 g Subst.: 14,4 ccm N (16°, 735 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,8.

2-*Carbonsäure-äthylester.* Aus dem Oxymethylenderivat und Hydrazin-carbonsäureester in Alkohol und 2 Tropfen Salzsäure in der Kälte. Ist gleichfalls ein farbloses Öl. Siedep.$_{11}$ 161—163°. d_4^{20} = 1,120; n_{He}^{20} = 1,5093.

0,1548 g Subst.: 18,0 ccm N (14°, 757 mm).

$C_{11}H_{16}O_2N_2$ Ber. N 13,5 Gef. N 13,6.

Da die Konstanten der beiden Isomeren sich nur wenig voneinander unterscheiden, wurde von Umlagerungsversuchen abgesehen.

Über Arsenverbindungen der Chinolinreihe;

von *A. Binz* und *C. Räth.*

I. Mitteilung über Derivate des Pyridins und Chinolins.

[Aus dem chemischen Institut der Landwirtsch. Hochschule Berlin.]

(Eingelaufen am 2. Januar 1927.)

In der Chemie der organischen Arsenverbindungen, welche therapeutische Verwendung finden, sind seit dem Tode Ehrlichs keine grundsätzlichen Fortschritte bekannt geworden. Die Darstellung der neueren Salvarsanpräparate bewegt sich in den Richtungen, die Ehrlich und seine Mitarbeiter vorgezeichnet haben. Dieser relative Stillstand rührt daher, daß man hier nicht über die Chemie

Digitized by Google

der Arseno*benzol*derivate hinausgekommen ist, denn im Salvarsan, Neo-salvarsan, Silber-salvarsan, Neo-silber-salvarsan und Sulfoxylat-salvarsan, wie auch im Arsalyt von Giemsa, im „Albert 102" usw. ist das Arsen stets an einem *carbo*cyclischen Kern gebunden.

Wir haben deshalb versucht, die Chemie der organischen Arsenverbindungen auf das *hetero*cyclische Gebiet auszudehnen, und zwar interessierten uns besonders Ringsysteme mit cyclisch gebundenem Stickstoff als Träger des Arsens, weil bei den betreffenden Stammsubstanzen an sich schon die physiologische Wirkung größer zu sein pflegt als bei entsprechenden carbocyclischen Verbindungen. Dabei leitete uns das Bestreben, zu einer systematischen Prüfung des Zusammenhanges zwischen chemischer Konstitution und chemotherapeutischer Wirkung zu gelangen. Wir haben darum eine große Reihe neuer und wohlcharakterisierter Präparate innerhalb der Pyridin- und Chinolingruppe dargestellt, die zum Teil reine Arsinsäuren des betreffenden Heteroringsystems sind und teilweise neben oder an Stelle des Arsens auch andere physiologisch stark wirksame Atome oder Atomgruppen enthalten. Wir beginnen unsere Veröffentlichungen mit einer Mitteilung über *Arsinsäuren der Chinolinreihe* und Abkömmlinge davon.

In der Literatur sind diesbezüglich nur einige Tastversuche[1]) verzeichnet, die auf den Synthesen von Skraup, von Döbner-Miller oder von Pfitzinger beruhen. Diese Verfahren bieten keine Aussicht, die möglichen stellungsisomeren Arsinsäuren des Chinolins zu gewinnen. Wir sind deshalb von den strukturell bereits bekannten Aminoderivaten der Chinolingruppe ausgegangen, indem wir versuchten, die Aminogruppen über die Diazoniumverbindungen gegen den Arsinsäurerest auszutauschen, und wir haben auf diese Weise die meisten theoretisch voraussehbaren Arsinsäuren des Chinolins darstellen können.

Die so gewonnenen Arsinsäuren sind in reinem Zu-

[1]) Fränkel u. Löwy, B. 46, 2546 (1913); Calvery, Noller u. Adams, Am. Soc 47, 3058 (1925).

Digitized by Google

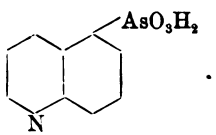
stande farblose, krystallisierte Substanzen. Die Vermutung, der basische Charakter des Kernes werde die Haftfestigkeit des Arsens so weit herabmindern, daß bei dem Versuch der Herstellung der verschiedenen Reduktionsstufen Arsen abspringen werde, bestätigte sich nicht, vielmehr gelang es, in normaler Weise Arsinoxyde, Arsenoverbindungen und Arsine zu gewinnen. Auch gegen Wasserstoffsuperoxyd sind die Arsinsäuren beständig; der basische Charakter des Ringsystems ist so weit verloren gegangen, daß sie mit verdünnten Mineralsäuren keine Salze bilden.

Bei den Arsenoverbindungen tritt der basische Charakter wieder deutlich hervor. Im übrigen sind diese Verbindungen ebenso wie die in der Arsenobenzolreihe amorph, meist ohne bestimmbaren Schmelz- oder Zersetzungspunkt und nur durch die Analyse charakterisierbar. Die Arsinoxyde sind amphoter.

Über die chemotherapeutische Prüfung wird an anderer Stelle Mitteilung gemacht werden.

Der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft sagen wir unseren Dank für die liberale Unterstützung unserer Arbeiten.

Beschreibung der Versuche.

Chinolin-5-arsinsäure 

30 g 5-Amino-chinolin werden in 400 ccm Wasser und 100 ccm konz. Salzsäure gelöst, mit 15 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser diazotiert und unter Kühlung mit 440 ccm einer 10-proc. Kalilauge bis zum Verschwinden der kongosauren Reaktion versetzt. Man fügt das Reaktionsgemisch zu 500 ccm Wasser und 130 ccm 2 n-Kaliumarsenitlösung.[1]) Die zuerst auftretende weinrote Färbung verschwindet unter Stickstoffentwicklung und Ausscheidung brauner

[1]) Vgl. H. Schmidt, A. 421, 168 (1920).

Digitized by Google

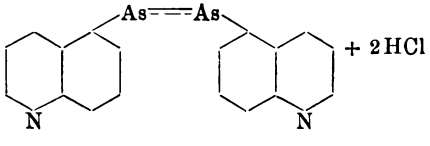
Nebenprodukte. Nach einstündigem Rühren wird auf etwa 500 ccm auf dem Wasserbade eingeengt und filtriert. Die Isolierung der Substanz geschieht zweckmäßig durch Reduktion zur Arsenoverbindung und durch deren nachherige Oxydation zur Arsinsäure. Das Filtrat wird mit Salzsäure angesäuert und nach Zugabe von 30—40 g Natriumhypophosphit und 10 ccm einer 1-proc. Kaliumjodidlösung einige Stunden unter gelindem Rühren auf dem Wasserbade erwärmt. Das ausgeschiedene hellrote 5,5'Arseno-chinolindichlorhydrat, $(C_9H_6NAs)_2 \cdot 2HCl$, wird abfiltriert, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Eiswasser aufgeschlämmt und bis zur Bläuung von Jodkaliumstärkepapier mit 3-proc. Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Man kocht mit Tierkohle, filtriert und engt auf dem Wasserbade bis zur beginnenden Krystallisation ein. Man erhält farblose Krystalle mit 1 Mol. Krystallwasser vom Zersetzungsp. 232°, die durch Umlösen aus Wasser gereinigt werden. Ausbeute 15 Proc. der Theorie. Die Substanz ist löslich in Wasser, Alkalien, Alkalicarbonaten und in konz. Säuren.

0,1464 g Subst.: 6,9 ccm N (24°, 755 mm). — 0,1790 g Subst.: 0,1028 g $Mg_2As_2O_7$.

1,7902 g Subst. verlieren im Vakuum bei 50° 0,1222 g H_2O.

$C_9H_8O_3NAs \cdot H_2O$	Ber. N 5,17	As 27,65	H_2O 6,65
	Gef. „ 5,38	„ 27,72	„ 6,82.

5,5'-Arseno-chinolin-dichlorhydrat,



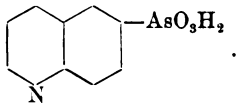
5 g 5-Chinolinarsinsäure werden in 50 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit 7—10 g Natriumhypophosphit und 3 ccm einer 1-proc. Lösung von Kaliumjodid auf dem Wasserbad erwärmt, zweckmäßig unter ständiger Bewegung der Mischung vermittelst eines hindurchgeleiteten Stromes von Kohlendioxyd. Das Reduktionsprodukt fällt gelbrot und amorph aus. Man filtriert, wäscht mit verdünnter Salzsäure und trocknet bei 50° im

Digitized by Google

Vakuum. Ausbeute 80 Proc. der Theorie. Die Substanz löst sich in Wasser und in geringen Mengen in Methylalkohol, aus dem sie mit absolutem Äther ausfällbar ist. In Säuren und Alkalien ist die Substanz nicht löslich.

0,1489 g Subst.: 7,7 ccm N (24°, 764 mm). — 0,1514 g Subst.: 0,0974 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{18}H_{12}N_2As_2 \cdot HCl$	Ber.	N 5,85	As 31,31
	Gef.	„ 5,94	„ 31,06.

Chinolin-6-arsinsäure, 

.

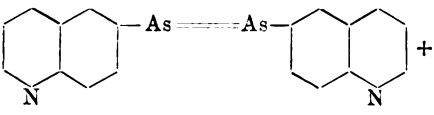
30 g 6-Aminochinolin werden in 200 ccm Wasser und 120 ccm konz. Salzsäure unter Kühlung gelöst, mit 15 g Natriumnitrit in 150 ccm Wasser diazotiert und unter Kühlung und Rühren in ein Gemisch von 130 ccm 2 n-Kaliumarsenitlösung, 240 ccm 5 n-Kalilauge und 500 ccm Wasser eingetragen. Man rührt 1 Stunde lang und filtriert. Die weitere Aufarbeitung geschah ebenfalls durch Reduktion zur Arsenoverbindung und nachherige Oxydation. Zu dem Zwecke wird mit Salzsäure angesäuert und nach Zugabe von 30—40 g Natriumhypophosphit und 10 ccm einer 1-proc. Kaliumjodidlösung einige Stunden auf dem Wasserbade unter Rühren erwärmt. Das alsbald ausfallende hellrote 6,6′-Arseno-chinolin-dichlorhydrat, $(C_9H_6NAs)_2 \cdot 2HCl$, wird nach beendeter Reaktion abgesaugt, mit verdünnter Salzsäure gewaschen, in Eiswasser aufgeschlämmt und bis zur Bläuung von Jodkaliumstärkepapier mit verdünntem Wasserstoffsuperoxyd versetzt. Die so wieder entstandene Arsinsäure wird nach dem Kochen mit Tierkohle und Einengen des Filtrates auf dem Wasserbade in farblosen Krystallen erhalten, mit 1 Mol. Krystallwasser. Ausbeute 10 g. Die Arsinsäure löst sich leicht in Alkalien, Alkalicarbonaten, konz. Salzsäure, in Eisessig, schwer in Wasser und in Methylalkohol. Schmelzp. 260—262°.

0,1700 g Subst.: 8,2 ccm N (24°, 764 mm). — 0,1798 g Subst.: 0,1108 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_9H_8O_3NAs$	Ber.	N 5,53	As 29,24
	Gef.	„ 5,57	„ 29,75.

Digitized by Google

6,6'-Arseno-chinolin-dichlorhydrat,



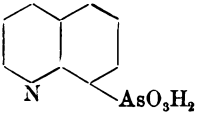
+ 2HCl.

5 g 6-Chinolinarsinsäure werden in 70 ccm Wasser und 5 ccm konz. Salzsäure unter Erwärmen gelöst und mit 8 bis 10 g Natriumhypophosphit und 4 ccm einer 1-proc. Kaliumjodidlösung mehrere Stunden auf dem Wasserbade erwärmt. Die ausfallende gelbrote amorphe Substanz wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50° getrocknet. Ausbeute 80 Proc. der Theorie. Unlöslich in Wasser und verdünnten Säuren. Löslich in konz. Salzsäure.

0,1674 g Subst.: 8,8 ccm N (23°, 749 mm). — 0,1784 g Subst.: 0,1162 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_{18}H_{12}N_2As_2 \cdot 2HCl$	Ber.	N 5,85	As 31,31
	Gef.	„ 5,94	„ 31,45.

Chinolin-8-arsinsäure,



30 g 8-Aminochinolin werden in 350 ccm Wasser suspendiert, mit 100 ccm konz. Salzsäure unter Kühlung gelöst und mit 110 ccm 2 n-Natriumnitritlösung diazotiert. Das Reaktionsgemisch läßt man unter Umrühren in eine Mischung von 130 ccm 2 n-Kaliumarsenitlösung, 200 ccm 5 n-Kalilauge und 300 ccm Wasser einfließen. Nach etwa einstündigem Rühren wird filtriert, auf 400 ccm eingeengt, verdünnte Salzsäure bis zur kongosauren Reaktion zugegeben, mit Tierkohle gekocht, filtriert und zur Trockne gedampft. Die anorganischen Salze werden mit kaltem Wasser ausgelaugt, man nimmt den Rückstand mit verdünntem Ammoniak auf und filtriert. Hierbei bleibt die Hauptmenge der arsenigen Säure im Rückstand. Ein kleiner in Lösung gegangener Teil wird mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert, worauf man wieder ansäuert und mit Tierkohle kocht. Aus dem Filtrat krystallisiert die Chinolinarsinsäure in weißen Nadeln, die nach

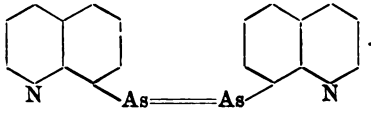
Digitized by Google

einmaligem Umlösen aus Wasser analysenrein sind. Ausbeute 33 Proc. der Theorie. Die Substanz löst sich leicht in verdünnten Alkalien, Soda und konz. Mineralsäuren; in verdünnten Säuren, Alkohol und kaltem Wasser ist sie fast unlöslich. Schmelzp. 230°.

0,1230 g Subst.: 5,85 ccm N (24°, 748 mm). — 0,1892 g Subst.: 0,1162 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_9H_8O_3NAs$	Ber.	N 5,53	As 29,64
	Gef.	„ 5,38	„ 29,65.

8,8'-Arseno-chinolin-dichlorhydrat,



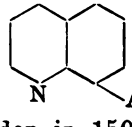
+ 2HCl.

5 g 8-Chinolin-arsinsäure werden in 100 ccm Wasser und 10 ccm konz. Salzsäure gelöst und mit 10 g Natriumhypophosphit und 6 ccm einer 1-proc. Lösung von Kaliumjodid einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt. Das Reduktionsprodukt fällt in gelbroten Flocken aus. Es wird mit Wasser gewaschen und im Vakuum bei 50° getrocknet. Ausbeute 80 Proc. der Theorie. Die Substanz löst sich nur in konz. Salzsäure.

0,2000 g Subst.: 10,1 ccm N (21°, 758 mm). — 0,1606 g Subst.: 0,1048 $Mg_2As_2O_7$.

$C_{18}H_{12}N_2As_2 \cdot 2HCl$	Ber.	N 5,85	As 31,31
	Gef.	„ 5,85	„ 31,30.

Chinolin-8-arsinoxyd-chlorhydrat,



+ HCl.

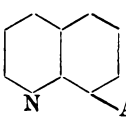
10 g 8-Chinolin-arsinsäure werden in 150 ccm Wasser und 3,2 g Natriumhydroxyd gelöst und nach Zugabe von 3 g Kaliumjodid und 200 ccm 10-proc. Schwefelsäure sechs Stunden lang mit Schwefeldioxyd behandelt, wobei die Temperatur nicht über 15° steigen soll. Man macht unter Rühren und Kühlen tropfenweise mit konz. Ammoniak alkalisch. Das nach mehrstündigem Stehen ausgeschiedene

Digitized by Google

Chinolinarsinoxyd wird abfiltriert und mit kaltem Wasser gewaschen. Zur Reinigung löst man das Rohprodukt in 50 ccm Wasser und 45 ccm 2 n-Natronlauge, schüttelt zur Entfernung etwa entstandener basischer Nebenprodukte mehrmals mit Äther durch, filtriert von Verunreinigungen ab und versetzt das wäßrige Filtrat mit 25 ccm Salmiaklösung. Die ausfallende weiße, flockige Substanz wird nach mehrstündigem Stehen filtriert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute 6 g. Die Substanz löst sich in Alkalien, in verdünnten und konz. Mineralsäuren, schwer in Wasser und in den Alkoholen; sie ist nicht löslich in Ammoniak und Alkalicarbonaten.

0,1776 g Subst. verbrauchten 13,9 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung, entsprechend einem Gehalt von 99,91 Proc. $C_9H_6ONAs \cdot HCl$.

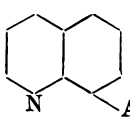
$C_9H_6ONAs \cdot HCl$ Ber. As 29,42 Gef. As 29,48.

Chinolin-8-dichlorarsin-chlorhydrat,  + 2 HCl.

2 g 8-Chinolinarsinoxyd werden in 10 ccm 8-proc. Salzsäure gelöst, von etwa ungelöster Substanz abfiltriert und unter Rühren in 40 ccm kalte konz. Salzsäure eingetragen. Die ausgeschiedene Substanz wird abfiltriert, mit Eisessig und absolutem Äther gewaschen und im Vakuum getrocknet. Ausbeute etwa 50 Proc. der Theorie. Schmelzp. 250° unter Zersetzung. Die Verbindung löst sich leicht in Alkohol und schwer in Wasser, in letzterem unter Abspaltung von Salzsäure. Unlöslich in Äther und Eisessig.

0,1566 g Subst. verbrauchten 10,1 ccm $^1/_{10}$-Jodlösung, entsprechend 100,1 Proc. $C_9H_6NAsCl_2 \cdot HCl$. — 0,1338 g Subst.: 0,1848 g AgCl. — 0,2146 g Subst.: 0,1070 g $Mg_2As_2O_7$.

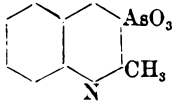
$C_9H_6NAsCl_2 \cdot HCl$ Ber. Cl 34,27 As 24,14
Gef. „ 34,17 „ 24,07.

Chinolin-8-arsin,  .

3 g 8-Chinolinarsinsäure werden in einem Gemisch von 20 ccm konz. Salzsäure und 15 ccm Wasser gelöst und

Digitized by Google

portionsweise mit 10 g Zinkstaub versetzt. Nach etwa 20 Minuten wird filtriert. Im Filtrat war kein Arsin nachweisbar, dagegen erhielt man es durch mehrmaliges Extrahieren des Zinkrückstandes mit Äther und durch Abdunsten des letzteren im Vakuum als weiße, amorphe, in Äther, Alkohol und Natronlauge lösliche Substanz. Die Substanz geht an der Luft sofort in 8,8′-Arsenochinolin über, so daß auf die Analyse verzichtet werden mußte.

2-Methyl-chinolin-3-arsinsäure, 

.

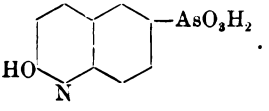
10 g 2-Methyl-3-aminochinolin werden in 400 ccm Wasser und 25 ccm konz. Salzsäure gelöst und nach dem Diazotieren mit 5 g Natriumnitrit in 100 ccm Wasser langsam und unter Rühren eingetragen in eine Lösung von 100 ccm 2 n-Kaliumarsenit und 14 g Ätzkali in 200 ccm Wasser. Nach mehrstündigem Rühren wird auf dem Wasserbad eingeengt und filtriert. Man säuert das Filtrat an und isoliert zunächst das 2,2′-Dimethyl-arseno-chinolin-dichlorhydrat durch Reduktion mit 20 g Natriumhypophosphit und 10 ccm einer 1-proc. Kaliumjodidlösung. Der rote Niederschlag wird wie oben in Eiswasser mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Man filtriert von Verunreinigungen ab, dampft auf dem Wasserbad zur Trockne, reinigt den Rückstand durch Digerieren mit Essigester und krystallisiert den Rückstand aus Wasser um. Man erhält die 2-Methyl-3-chinolin-arsinsäure in Form weißer Nadeln, die sich bei 220° zersetzen, sich in Alkalien, Alkalicarbonaten, heißem Wasser und konz. Säuren lösen. Die Ausbeute war sehr gering.

6,057 mg Subst.: 0,264 ccm N (20°, 783 mm).

$C_{10}H_{10}O_3NAs$ Ber. N 5,25 Gef. N 5,35.

Durch Reduktion der Substanz mit Hypophosphit und etwas Kaliumjodid wurde das rote *2,2′-Dimethyl-3,3′-arsenochinolin-dichlorhydrat* erhalten. Die Substanz löst sich nur in konz. Säuren.

Digitized by Google

Carbostyril-6-arsinsäure, 

.

30 g Nitrocarbostyril werden mit 200 ccm konz. Salzsäure und 115 g Zinnchlorür auf dem Wasserbade unter Erwärmen gelöst. Nach dem Erkalten scheidet sich das Hydrochlorid des Aminocarbostyrils als gelblich weißer Niederschlag aus. Das anhaftende Zinnsalz wird mit Schwefelwasserstoff entfernt. Die so erhaltene, vom Schwefelzinn abfiltrierte Lösung des Aminocarbostyril-chlorhydrates wird mit 50 ccm Salzsäure versetzt, in einer Kältemischung gekühlt und mit 11 g Natriumnitrit in 110 ccm Wasser diazotiert. Die Diazoniumlösung läßt man langsam und unter Kühlung in 120 ccm einer Arsenitlösung[1]) tropfen und hält dabei die Reaktion durch allmähliches Eintragen von 30 g Ätznatron alkalisch. Man läßt über Nacht stehen, macht kongosauer und filtriert von den ausfallenden Verunreinigungen ab. Das Filtrat wird etwas eingeengt und auf dem Wasserbade unter Zugabe von 40 g Natriumhypophosphit und 50 ccm konz. Salzsäure erwärmt. Nach kurzer Zeit fällt die gelblich-weiße Arsenoverbindung aus, die man abfiltriert, mit Wasser wäscht, in Wasser suspendiert und mit 20 ccm verdünntem Wasserstoffsuperoxyd in die Arsinsäure verwandelt. Die Lösung wird mit Tierkohle aufgekocht, filtriert und eingeengt. Nach etwa 12 Stunden erscheinen Krystallschuppen, die mit wenig Wasser und Alkohol gewaschen werden. Ausbeute 2,2 g.

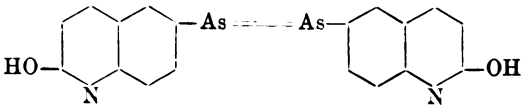
0,1456 g Subst.: 6,78 ccm N (23°, 774 mm). — 0,1583 g Subst.: 0,0911 g $Mg_2As_2O_7$.

$C_9H_8O_4NAs$	Ber.	N 5,21	As 27,9
	Gef.	„ 5,47	„ 27,7.

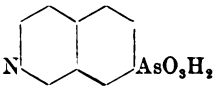
Durch Lösen von 2 g dieser Substanz in 100 ccm Wasser und Erwärmen mit 2,5 g Hypophosphit und 10 ccm konz. Salzsäure wurde das gelblich-weiße *6,6'-Arseno-carbostyril*

[1]) Nach Schmidt a. a. O.

Digitized by Google



erhalten. Die Substanz ist in Säuren und Alkalien unlöslich.

Isochinolin-5(?)-arsinsäure,  .

10 g Aminoisochinolin[1]) werden in 100 ccm Wasser und 25 ccm konz. Salzsäure gelöst, mit 5 g Natriumnitrit in 50 ccm Wasser diazotiert und zu 60 ccm 2 n-Kaliumarsenit in 150 ccm Wasser gefügt. Nach 2—3stündigem Rühren wird eingeengt, filtriert und mit 20 g Hypophosphit, wenig Kaliumjodid und mit Salzsäure wie gewöhnlich reduziert. Das in geringer Menge ausfallende Arsenoisochinolin wird in bekannter Weise mit Wasserstoffsuperoxyd oxydiert. Aus der eingeengten Lösung scheidet sich in geringer Menge die krystalline Arsinsäure aus, die sich in heißem Wasser, Alkalien und Alkalicarbonat löst.

6,5 mg Subst.: 0,292 ccm N (20°, 781 mm).

$C_9H_8O_3NAs$ Ber. N 5,53 Gef. N 5,38.

Durch Reduktion von 1 g des Rohproduktes der Isochinolinarsinsäure in 50 ccm Wasser und 10 ccm 8-proc. Salzsäure mit 4 g Hypophosphit und etwas Kaliumjodid auf dem Wasserbade wurde das *Arseno-isochinolin* als gelbes, in den gewöhnlichen Solventien unlösliches Pulver erhalten.

Herrn Dr. Erich Saegebarth[2]) danken wir für seine vortreffliche Mitarbeit.

[1]) Dargestellt nach J. pr. 47, 261 (1893); die 5-Stellung der Aminogruppe ist fraglich.

[2]) Dissertation, Berlin 1925.

Digitized by Google

Über die Bildung von Vitaminen durch Bac. vulgatus und den Einfluß des p_H der Nährlösung auf die Menge des gebildeten Vitamins B;

von *Arthur Scheunert* und *Martin Schieblich.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem veterinär-physiologischen Institut der Universität Leipzig.]

(Der Redaktion zugegangen am 27. Dezember 1926.)

Vor einiger Zeit haben wir 2 Versuche veröffentlicht, in denen es gelang, an Tauben nachzuweisen, daß der in der Natur weit verbreitete und als regelmäßiger Darmbewohner insbesondere herbivorer Tiere wohlbekannte Bac. vulgatus (Flügge) Migula den antineuritischen Faktor des Vitamins B bei Züchtung auf vitamin-B-freier-Nährlösung zu bilden vermag.[1]) Abgesehen von dem allgemeinen Interesse, das die Frage beansprucht, ob chlorophyllose, einzellige pflanzliche Lebewesen, die nicht zur Gruppe der Blastomyceten gehören, Vitamine zu bilden vermögen, liegt ein spezielles ernährungsphysiologisches Interesse vor. Es wäre durchaus möglich, daß bei unseren pflanzenfressenden Nutztieren, deren Darmkanal erhebliche Bakterienmengen beherbergt, eine Neubildung von Vitamin durch Bakterien in einem gewissen Umfange bewirkt werden kann. Wäre das der Fall, so würde diese Tatsache, selbst wenn die gebildeten Mengen nur geringfügig wären, für die Abhängigkeit oder Unabhängigkeit des Gedeihens dieser Tiere vom Vitamin-B-Gehalt der Nahrung von nicht zu unterschätzender Bedeutung sein. Drittens steckt aber in der Frage, ob Bakterien aus vitaminfreien Nährlösungen Vitamine aufzubauen vermögen, noch ein weiteres biochemisches Problem. Da es in der Hand des Versuchsanstellers liegt, den Nährboden zu verändern, kann dem betreffenden Organismus verschiedenes Ausgangsmaterial vorgelegt werden, an dem

[1]) Bio. Z. 139, 57—65 (1923).

Digitized by Google

er seine synthetischen Fähigkeiten bzw. sein Vitaminbildungsvermögen erproben kann. Es wäre somit die Möglichkeit eröffnet, festzustellen, aus welchen Ausgangsmaterialien die Vitaminbildung erfolgen kann und aus welchen nicht.

Diese Gedankengänge veranlaßten uns, die weitere Bearbeitung der Grundfrage fortzusetzen. Zunächst kam es dabei darauf an, festzustellen, ob der Bac. vulgatus auch den wachstumsfördernden Faktor des Vitamins B zu bilden vermag.

Seit der zitierten Abhandlung sind noch von anderer Seite einige Beiträge zur Frage der Vitaminbildung durch Bakterien erschienen. Da sich keine dieser Arbeiten speziell mit Bac. vulgatus oder anderen sporulierenden Erdbakterien beschäftigt, genügt eine kurze Angabe der Ergebnisse. In einer groß angelegten Arbeit prüften Kuroya und Hosoya[1]) die Bildung von Vitamin B durch Bact. coli und gelangten zu einem positiven Resultat. Bieling[2]) arbeitete mit Bact. coli, Bact. pyocyaneum und Pferdemistbakterien, in letzterem Falle also mit einem undefinierten Gemisch der verschiedensten Mikroben, und lehnt eine Vitaminbildung durch die geprüften Organismen ab. Damon[3]) arbeitete mit säurefesten Bakterien (Bac. timothy, Bac. smegatis und Bac. Moelleri) und konnte über positive Ergebnisse berichten, da die Kulturen vitamin-B-frei ernährte Ratten zum Wachstum brachten. Ebenfalls für eine Vitamin-B-Bildung, und zwar diesmal durch einen Schimmelpilz, Monilia candida, sprechen sich Hoet, Leclef und Delrue[4]) aus. Hingegen wurde an zwei Hefearten (Torula rosea und Mycoderma cerevisiae) diese Eigenschaft von denselben Autoren vermißt. Wir werden an anderer Stelle auf diese Arbeiten, namentlich auf die Bielings, näher eingehen.

Wie erwähnt, äußert das zu den wasserlöslichen Vitaminen gehörige Vitamin B zwei verschiedene Wirkungen. Einmal treten bei seinem Fehlen in der Nahrung jene eigenartigen Erscheinungen ein, die man mit der menschlichen Beri-Beri in Zusammenhang gebracht hat. Bei Vögeln, insbesondere Tauben und Hühnern, äußert sich dieser Mangel in einer mit Nachlassen des Appetits, Stö-

[1]) Scientific reports from the government institute for infectious diseases, II, 287—304 (1923).

[2]) Z. f. Hyg. u. Infektionskrankh. **104**, 347—357 (1925).

[3]) Journ. of pathol. a. bacteriol. **27**, 163—169 (1924).

[4]) Arch. internat. de physiol. **23**, 284—298 (1924).

Digitized by Google

rungen der Verdauungssekretionen und Ausscheidung von stark biliverdinhaltigen Fäces einhergehenden Körpergewichtsabnahme, mit der ein Abfall der Körpertemperatur Hand in Hand geht. Im Endstadium treten unter rapidem Absturz der Körpertemperatur eigenartige Krampferscheinungen hinzu. Es handelt sich hierbei im wesentlichen um Folgen von degenerativen Veränderungen nervöser Bahnen. Wird in diesem Zustand nicht Vitamin B zugeführt, so tritt rasch der Tod ein. Die 2. Ausfallserscheinung, die auf Vitamin-B-Mangel zurückzuführen ist, ist ein Wachstumsstillstand junger wachsender Tiere, vor allem weißer Ratten, die zu solchen Versuchen fast ausschließlich verwendet werden, der innerhalb weniger Tage eintritt. Gleichzeitig gewinnen die Tiere ein struppiges, krankes Aussehen, beginnen ihren Kot zu fressen und können auch manchmal krampfartige Erscheinungen, Bewegungsstörungen und dergl. zeigen. Meist tritt aber schon vorher der Tod ein.

Früher war man allgemein der Ansicht, daß beide Wirkungen an ein und denselben Körper gebunden seien, doch haben sich in letzter Zeit die Beobachtungen gemehrt, die zeigen, daß das Vitamin B nicht als ein einheitlicher Körper aufgefaßt werden darf, sondern daß in ihm ein Gemisch vorliegt und die geschilderten zwei Wirkungen, die antineuritische und wachstumsfördernde, an zwei verschiedene Substanzen gebunden sind. Daneben mögen noch andere Komponenten, z. B. das hefewachstumfördernde Vitamin Funks darin vorkommen. Für die Verschiedenheit der geschilderten beiden Wirkungen sprechen insbesondere die Beobachtungen von Hauge und Carrick[1]) und Laird.[2])

Bei unseren Untersuchungen über die Bildung des antineuritischen Faktors durch Bac. vulgatus hatten wir einen Nährboden verwendet, der auf 1000 g Wasser 3 g Kochsalz, 10 g Protopton und 10 g Liebigs Fleischextrakt

[1]) J. Biol. chem. **69**, 403—413 (1926).
[2]) Am. journ. of hyg. **6**, 201—210 (1926).

Digitized by Google

enthielt. Da sowohl das Protopton, ein Hornhydrolysat, als auch der Fleischextrakt undefinierbare Gemische N-haltiger Substanzen darstellen, wir aber aus den in der Einleitung dargelegten Gründen zu einem chemisch definierbaren Nährboden kommen wollten, wurde versucht, einen einfacher zusammengesetzten Nährboden zu finden. Vor allem sollte dieser wohlbekannte N-haltige Verbindungen enthalten. Wenngleich der Bac. vulgatus durch seine große Wachstumsfreudigkeit und Anspruchslosigkeit bekannt ist, so erwies es sich doch als schwierig, ihn mit einfachen N-Quellen zum Wachstum zu bringen. Es stellte sich sehr bald heraus, daß bei Verwendung einfacherer N-Quellen die Ansprüche des Bacillus an die C-Quellen stiegen. Es wurden, um eine geeignete Nährlösung zu finden, sehr zahlreiche Versuche angestellt und insgesamt 40 verschiedene Nährlösungen versucht. Diese ergaben durchweg unbefriedigende Ergebnisse. In vielen Fällen war zwar das Wachstum des Bacillus gut, aber die Vitamin-B-Freiheit der verwandten Bestandteile war nicht mit Sicherheit feststehend. Es glückte schließlich, eine geeignete Nährlösung zu finden, die eine Abänderung der bekannten Maaßenschen Nährlösung darstellt. Als N-Quelle enthielt sie statt des zur Maaßenlösung gehörigen Asparagins Harnstoff, statt der Apfelsäure Citronensäure und als weitere Kohlenstoffquelle Rohrzucker. Das Dikaliumphosphat der Maaßenlösung war aus Gründen der Reaktion durch Monokaliumphosphat ersetzt worden. Die quantitative Zusammensetzung war also die folgende:

Harnstoff	10,00
Citronensäure (mit Kaliumhydroxyd nach der Vorschrift von Maaßen neutralisiert)	7,00
$MgSO_4$	0,40
KH_2PO_4	2,00
Na_2CO_3 cryst.	2,50
$CaCl_2$ sicc.	0,01
Rohrzucker	30,00
Aqua dest.	1000,00

Bei den erwähnten Versuchen hatte sich eine weitere Schwierigkeit herausgestellt, die ganz besonders bei der

Digitized by Google

Verwendung von Harnstoff als N-Quelle in Erscheinung trat. Das Wachstum des Bacillus erwies sich als außerordentlich abhängig von der Reaktion. Dadurch, daß die Nährlösung vor der Beimpfung mit dem Bac. vulgatus einer dreimaligen Sterilisation in strömendem Dampf unterworfen werden muß, tritt durch Hydrolyse des Harnstoffs NH_3-Bildung und damit Verschiebung der Reaktion in höher alkalisches Bereich ein. Die Unregelmäßigkeit der Wachstumsergebnisse führte dazu, daß vor der Beimpfung die Reaktion der Nährlösung ermittelt wurde. Wir glaubten zunächst mit einer einfachen Prüfung mit Lackmuspapier auskommen zu können, doch stellte sich dies im Laufe der Untersuchungen als ungenügend heraus, als nämlich bemerkt wurde, daß der Bacillus unregelmäßig und mit verändertem Aussehen zu wachsen begann. Deshalb wurde später die wahre Reaktion ermittelt, wozu der Einfachheit halber die bekannte Indicatorenmethode von L. Michaelis gewählt wurde. Es stellte sich heraus, daß ein für unsere Zwecke befriedigendes Wachstum nur innerhalb eines p_H von 6,6 bis 8,0 erfolgte. In diesen Grenzen bildete der Bacillus nämlich in wenigen Tagen eine zusammenhängende Decke, die bequem abgenommen und bei niedriger Temperatur rasch zur Trockne gebracht werden konnte. Auch innerhalb der genannten Grenzen wuchs der Bacillus nicht ganz gleichmäßig. Sobald nämlich bei der Beimpfung der p_H über 7,6 lag, hatte die Bazillenhaut ein etwas anderes Aussehen. Sie war dann weiß, manchmal mit einem Stich ins Grünliche, während bei niedrigerem p_H dicke, rötlichgraue Häute gebildet wurden. Auch die Nährlösungen erwiesen sich nach Beendigung der Züchtung in beiden Fällen als verschieden. Sie waren deutlich alkalisch, aber während im zweiten Falle der p_H nicht höher als 8,4 lag, wurde im ersten diese Grenze überschritten. Bei den rötlich gewachsenen Bazillenmassen war die Lösung schleimig, mit leichtem Geruch nach niederen Fettsäuren, bei dem weiß gewachsenen Bacillus hingegen war die Lösung klar, grünlich gefärbt und besaß kräftigen NH_3-Geruch. Die Schwierigkeit, beimpfungsfähige Nährlösungen zu bekommen, die

Digitized by Google

einen richtigen p_H aufwiesen, wurde dadurch überwunden, daß wir die Beziehungen zwischen Dauer des Sterilisierens und p_H genau ermittelten. Es wurde dabei festgestellt, daß bei einem p_H von 5,2 in der Ausgangslösung durch dreimaliges 10 Minuten langes Sterilisieren der p_H auf 7,1 erhöht wurde. Solche Lösungen ergaben in wenigen Tagen eine reichliche Ausbeute an dicken, rötlichgrauen Vulgatusdecken.

Die Züchtung des Bacillus erfolgte in Fernbachkolben, von denen immer 20 mit je 500 ccm der Nährlösung beschickt und sterilisiert wurden. Zur Beimpfung wurde ein von uns aus einer mit Hilfe des elektrischen Stromes konservierten Grünfutterprobe gezüchteter Vulgatusstamm unserer Sammlung benutzt, der vor der ersten Beimpfung, um Vitaminspuren auszuschließen, folgender Behandlung unterworfen worden war. Aus dem Sammlungsröhrchen wurde der Bacillus auf die beschriebene Nährlösung verimpft, von der darauf gewachsenen Haut wurde ein 2. Röhrchen, von diesem später ein drittes und von diesem endlich ein viertes beimpft. Nach dieser viermaligen Passage fand die Beimpfung der ersten großen Züchtungsserie statt. Die folgenden Serien von je 20 Kolben wurden stets aus der vorhergehenden Serie beimpft. Im ganzen wurden sechs solcher Serien, also 60 Liter Nährlösung angesetzt. Die Häute der einzelnen Züchtungen wurden sorgfältig gesammelt und bei 37° in Petrischalen an der Luft getrocknet. Aus 1 Liter Nährlösung wurden etwa 2 g getrocknete Bakterienmasse erhalten. Durch einen Kontrollversuch konnte festgestellt werden, daß bei Verwendung der Originalmaßenlösung + 3 Proc. Rohrzucker 2,8 g erzielt wurden. Das in beschriebener Weise erhaltene Material an getrockneter Bakterienmasse wurde nunmehr im Rattenversuch auf seinen Gehalt an wachstumsförderndem Faktor des Vitamins B geprüft.

Die Untersuchung erfolgte in der in unserem Institut üblichen Weise an weißen Ratten. Drei weiße Ratten, Nr. 201, 202 und 203, im Gewicht von 41, 42 und 39 g, die ein Alter von etwa 25 Tagen besaßen und der Institutszucht entstammten, wurden auf vitamin-B-freie Kost gesetzt. Jede befand sich in einem als Käfig eingerichteten Aquariumglas, das einen weitmaschigen Drahtboden, der Kot und Harn durchfallen ließ, ferner ein Futternäpfchen, einen Wassernapf und einen Tonuntersatz als Lagerstätte enthielt. Die Gläser waren mit Drahtdeckeln versehen. Das vitamin-B-freie Futter hatte folgende Zusammensetzung:

Casein	18,00 Proc.
Stärke	58,86 „
Fett	15,00 „
Zellulose . . .	2,00 „
Salzgemisch . .	6,14 „

Digitized by Google

Das Casein war aus technischem Casein bereitet und zunächst fünfmal im siedenden Wasserbad je 1 Stunde mit Wasser ausgezogen worden, wobei nach jedesmaliger Behandlung auf der Nutsche abgesaugt wurde. Alsdann erfolgte fünfmaliges, je 1 Stunde währendes Auskochen mit 96-proc. Alkohol, wobei ebenfalls der Kochalkohol jedesmal durch Abnutschen entfernt wurde. Das Produkt wurde dann bei Zimmertemperatur getrocknet. Die Stärke war Maisstärke, die fünfmal mit kaltem Wasser behandelt und darauf fünfmal wie das Casein mit Alkohol ausgekocht wurde. Als Fett wurde amerikanisches Schweineschmalz verwendet, das 8 Stunden über dem Bunsenbrenner durchlüftet worden war. Die Zellulose (techn. Natronzellulose) wurde eine Stunde lang mit offizineller Salzsäure erhitzt, chlorfrei gewaschen und anschließend getrocknet. Das Salzgemisch war nach Osborne und Mendel hergestellt worden, wie es von uns früher beschrieben worden ist.[1]) Diese Bestandteile wurden sorgfältig gemischt, geknetet und, wie es Aron und Gralka[2]) empfohlen haben, in Form kleiner Kuchen im Trockenofen gebacken. Die Kuchen enthalten mit Ausnahme der Vitamine alle Bestandteile. die die Ratte zum Wachsen nötig hat. Es muß infolgedessen noch Vitamin A zugegeben werden. Zu diesem Zwecke wurde den Tieren täglich 0,5 g Butterfett zugewogen. Der Versuch gestaltete sich nun derart, daß die Versuchsratten mit dieser vitamin-B-freien Kost solange allein ernährt wurden, bis sie die Erscheinungen des Vitamin-B-Mangels zeigten und Wachstumsstillstand eingetreten war. Der Verlauf des Versuches ist in Form von Wachstumskurven in der folgenden Figur (S. 256) aufgeführt worden.

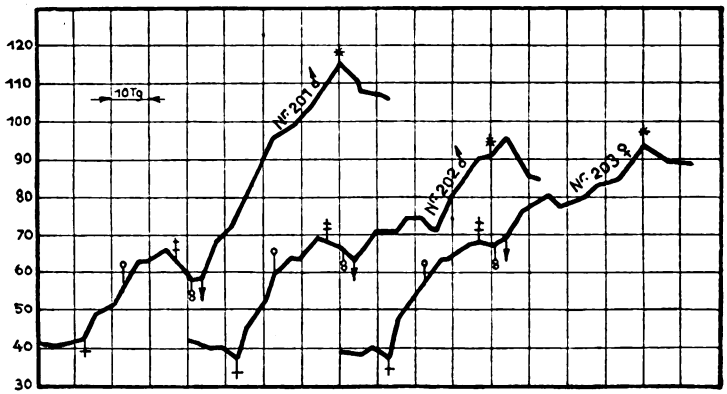
Demnach bestand bereits nach 13 Versuchstagen deutlicher Vitamin-B-Mangel, und das Wachstum war überhaupt nicht in Gang gekommen. An diesem Tage (+) wurde deshalb der Ratte Nr. 201 0,2 g, Nr. 202 0,3 g und Nr. 203 0,4 g der getrockneten Vulgatusmasse zugelegt. Das Wachstum kam darauf sofort, wie die Kurven durch starkes Ansteigen zeigen, in Gang. Der Versuch nahm nun einen eigenartigen und unerwarteten Verlauf. Am 23. Versuchstage (?) war der erste Vorrat an rotgrauer Vulgatuskultur zu Ende, und es kam eine zweite Züchtung zur Verfütterung, die weiß, also bei höherem Ausgangs-p_H gewachsen war. Mit dieser Züchtung wuchsen die Ratten anfänglich bis zum 27. Tage noch ausreichend, zeigten dann aber

[1]) Chemie der Zelle und Gewebe 12, 45—56 (1924).

[2]) Handbuch der biolog. Arbeitsmeth. Herausgegeben von Abderhalden, Abt. IV, Teil 9, 145 (1922).

Digitized by Google

schleppendes Wachstum, die Ratten 201 und 202 nach dem 34. Tage sogar Körpergewichtsabnahme. Es genügten somit 0,2 und 0,3 g dieser weißen Vulgatuskultur nicht, um das Wachstum weiter zu unterhalten, und 0,4 g hatten nur noch eine ganz unbefriedigende Gewichtszunahme bewirkt. Deshalb wurde am 37. Tage bei allen Tieren die Vulgatusgabe auf 0,5 g erhöht (‡). Aber auch diese Erhöhung genügte nicht mehr. Es trat bei allen Tieren Gewichtsrück-



Wachstumskurven. Ordinatenachse: Gewicht der Ratten; Abszissenachse: Zeit in Abschnitten von 10 Tagen.

\+ Vulgatuszugabe: Ratte 201 0,2 g, 202 0,3 g, 203 0,4 g.
♀ Weiße Kulturen.
‡ Vulgatuszugabe bei allen Tieren auf 0,5 g erhöht.
♀ Neue Vulgatuszüchtung.
↓ Vulgatus von Nährboden mit p_H 7,1 beim Beimpfen.
* Wegfall der Vulgatuszulage.

gang ein. Die Abnahme war um so stärker, je weniger die Tiere ursprünglich Vulgatusmasse erhalten hatten und je größer bei ihnen somit vermutlich das Vitaminbedürfnis war. Wir mußten hieraus schließen, daß der weiß gewachsene Bac. vulgatus ungenügende Vitamin-B-Mengen enthielt, und setzten deshalb eine andere Vulgatuskultur in die Fütterung ein (♀), die aber auch zu keinem befriedigenden Erfolge führte. Wir erkannten hieran, daß die Reaktion der Nährlösung von entscheidender Bedeutung

Digitized by Google

für den Versuchsverlauf sein mußte, zumal die zuerst gefütterte Vulgatusmasse, die den Tieren zweifellos reichlich Vitamin B zugeführt hatte, von einer anderen Beschaffenheit gewesen war. Es wurde nunmehr sofort dem p_H der Nährlösung besonderes Augenmerk zugewandt und dieser von jetzt ab stets so eingestellt, daß der p_H nach der Sterilisation etwa 7,1 betrug, um wieder rötlich-graue Vulgatuskulturen zu erhalten, wie sie zu Beginn des Versuches verfüttert worden waren. Diese neuen rötlich-grauen Züchtungen erwiesen sich nun, wie der Verlauf der Kurven vom 44. Tage an (↓) zeigt, wieder als reichlich vitamin-B-haltig. Das Wachstum kam in Gang. Die Schwankungen und das im ganzen etwas weniger gute Wachstum der Ratten 202 und 203 erklärt sich daraus, daß diese Tiere im Gegensatz zu Ratte 201 die Vulgatuszulage oft nur teilweise oder manchmal auch gar nicht fraßen. Am 80. Versuchstage wurde die Vulgatusgabe entzogen (↑). Hierdurch trat Vitamin-B-Mangel ein, und die Gewichtskurven sanken wieder ab. Am 93. Tage wurde der Versuch abgebrochen.

Das Ergebnis des Versuches ist eindeutig und in verschiedener Richtung interessant. Der Versuch zeigt, daß die verfütterte Vulgatusmasse den wachstumsfördernden Faktor des Vitamins B dann enthalten hat, wenn die Nährlösung bei der Beimpfung mit dem Bacillus neutral war oder in ganz schwach alkalischem Bereiche lag. Die Bakterienmasse enthielt den Faktor nicht oder nur in sehr geringer Menge, wenn der Bacillus genötigt war, auf deutlich alkalischen Nährlösungen mit einem p_H über etwa 7,6 zu wachsen. Die verwandte Nährlösung war vitamin-B-frei. Ihre Bestandteile waren entweder synthetische Produkte oder solche von größter Reinheit, wie sie zu analytischen Zwecken Verwendung finden. Der Bacillus muß also aus dem ihm gebotenen Nährmaterial den wachstumsfördernden Faktor des Vitamins B neu gebildet haben. Diese Fähigkeit erweist sich als abhängig von der H-Ionenkonzentration der Nährlösung. Es ist bekannt, daß die biochemische Tätigkeit von Bakterien von der H-Ionenkonzentration

Digitized by Google

beeinflußt wird. So zeigten japanische Autoren[1]), daß Bact. vulgare, Bact. coli und Bac. subtilis bei schwach alkalischer Reaktion (p_H 7,7) d- und l-Tyrosin, Phenylalanin und Histidin unter Bildung von Oxysäuren verwandeln, während bei saurer Reaktion vorwiegend Dekarboxylierung und Bildung von Aminen stattfindet. Unsere Befunde würden somit eine Beeinflussung auch der aufbauenden Tätigkeit der Bakterien durch die H-Ionenkonzentration ergeben. Es erscheint nicht unwichtig, daß der Bacillus den Aufbau der wachstumsfördernden Substanz vollziehen konnte, obwohl ihm als N-Quelle nur Harnstoff zur Verfügung stand.

Von Interesse erscheint nun die Frage, ob der Bac. vulgatus befähigt ist, auch andere Vitamine zu bilden, und insbesondere schien zunächst eine Prüfung hinsichtlich einer Bildung von Vitamin A nötig. Unter Vitamin A verstehen wir nach der amerikanischen Nomenklatur jenes fettlösliche, gegen Oxydation empfindliche Vitamin, das zum Wachstum junger Tiere ebenfalls notwendig ist und dessen Fehlen in der Nahrung die unter dem Namen Keratomalacie bekannte charakteristische Augenerkrankung bedingt.

Es wurden zur Prüfung wieder 3 Ratten (Nr. 198, 199 und 200) verwendet, die unter den gleichen äußeren Versuchsbedingungen auf vitamin-A-freier Versuchsnahrung solange gehalten wurden, bis die Erscheinungen des Vitamin-A-Mangels auftraten. Die Tiere erhielten die gleiche vitaminfreie Grundkost und täglich eine Zugabe von 0,5 g Trockenhefe, um ihnen die notwendige Vitamin-B-Menge zuzuführen. Am 35. Versuchstage war das Wachstum der Ratten zum Stillstand gekommen und bereits Gewichtsabnahme eingetreten. Gleichzeitig waren bei allen drei Tieren die Erscheinungen der Keratomalacie deutlich sichtbar geworden. Es wurde deshalb vom 37. Versuchstage ab den Tieren eine Vulgatuszulage gegeben, und zwar Ratte Nr. 198 0,2 g, Nr. 199 0,3 g und Nr. 200 0,5 g. Eine Besserung trat durch diese Zulagen nicht ein, die Tiere nahmen weiter an Gewicht ab, und die Keratomalacie verschlimmerte sich zusehends. Vom 42. Versuchstage ab wurde deshalb die Vulgatusgabe auf 1 g erhöht. Auch diese Zulage führte zu keinem Erfolg, im Gegenteil wurden die Tiere immer hinfälliger, und die Krankheit trat immer mehr in Erscheinung, so daß der Versuch als negativ verlaufen angesehen werden konnte. Das Ergebnis war auch hier eindeutig und zeigt, daß der Bacillus unter den oben gegebenen Bedingungen das Vitamin A nicht zu bilden vermag.

[1]) Sasaki und Mitarbeiter, Acta Scholae Med. Kyoto, Bd. 1—3 (1914—1919).

Digitized by Google

Über Molekular- und Atomvolumina. XIII.[1]) Beispiele aus der organischen Chemie für den Volumensatz fester Stoffe;

von *Wilhelm Biltz.*

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 31. Dezember 1926.)

„Bei der systematischen Inangriffnahme der Arbeiten über die Terpengruppe war von vornherein besondere Rücksicht nicht nur auf die chemischen Eigentümlichkeiten dieser Verbindungen, sondern auch auf die *physikalischen* Eigenschaften zu nehmen."[2]) Die Aufstellung und Durchführung dieses Arbeitsplanes verdankt man O. Wallach. So mag sich rechtfertigen, daß dem Jubilar ein Versuch von seiten eines Schülers vorgelegt wird, der, obschon ausgehend von der organischen Chemie einen weiten Weg durch fremdes Gelände zurückgelegt hat, bis er mit dem Vorliegenden auf dem Gebiete der chemischen Meßkunst eine Anknüpfung an seinen Ausgangspunkt, physikalische Beobachtungen in der Terpenreihe, fand.

Die statistische Auswertung eines großen Versuchsmaterials aus allen Teilen der Chemie führte den Verfasser[3]) zu dem Schlusse, daß ein Grenzgesetz bestehen müsse: $V_0 = \sum \frac{u}{m} v_0$, wonach das Nullpunktsvolumen einer Verbindung V_0 sich additiv zusammensetzt aus den Nullpunktsräumen der einzelnen Verbindungsbestandteile v_0 oder allgemeiner aus den Produkten dieser Teilhaberräume mit

[1]) Abh. XII vgl. Z. a. Ch. 159, 96 (1926).

[2]) O. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., 1914, S. 167. Leipzig bei Veit & Co.

[3]) Über den in Rede stehenden Satz ist zuerst ausführlicher in der Ges. d. Wiss. zu Göttingen, mathem.-phys. Klasse, am 16. Juli 1926 berichtet worden. Die vorliegende Abhandlung stellt eine Ausarbeitung des im 5. Kapitel jener Mitteilung Enthaltenen dar.

Digitized by Google

Quotienten ganzer Zahlen, n und m. Um zu einem der greifbaren Wirklichkeit entsprechenden Volumensatze zu gelangen, hat man zu berücksichtigen, daß die Summationsgleichung nicht nur insofern ein Grenzgesetz vorstellt, als sie nur im Nullpunkt gelten soll, sondern auch deshalb, weil auch unter der Bedingung fehlender Wärmebewegung gewiß außer den Volumeneigenschaften der Komponenten noch weitere stoffliche Eigenheiten der Verbindungen räumlich zum Ausdrucke kommen. Die einfache Additivität wird auch hier überlagert von individuellen, konstitutiven Wirkungen zweiten Grades, wie es ähnlich die Sätze über die Molekularräume flüssiger Stoffe, über die Molekularrefraktion und viele andere Erfahrungen lehren. Gegenüber den meisten dieser Sätze hat der vorliegende aber den Vorzug, daß die Addenden nicht lediglich aus den beobachteten Summen abzuleiten, sondern einer unmittelbaren, unabhängigen Ermittlung zugänglich sind; so mußte die Atomrefraktion des Sauerstoffs aus den Molekularrefraktionen der Verbindungen erschlossen werden. Das Atomvolumen des Sauerstoffs in festen Verbindungen von hinreichend tiefer Temperatur ist durch sein Nullpunktsvolumen gegeben, und nur die Bestimmung der rationalen Verhältniszahl bleibt zur Zeit der Empirie im Einzelfalle überlassen.

Einen Additivitätssatz ähnlichen Inhalts hat bereits 1840 H. Schröder ausgesprochen.[1]) Aber, wie das Volumengesetz der Gase die Berücksichtigung der Temperatur voraussetzt, so vermag, wie es scheint, auch hier erst die neu eingeführte Bedingung der Bezugnahme auf Nullpunktsräume das Wesen der Sache zu treffen. Im Nullpunkte befinden sich, wie Guldberg zeigte, die Stoffe in übereinstimmenden Zuständen, und sowohl von seiten der Thermodynamik (Nernst)[2]), wie von seiten der Gittertheorie (Born)[3]), ist die Vergleichbarkeit des gasförmigen mit dem festen Zustande beim Nullpunkt betont worden; denn in beiden Extremen liegen Grenzfälle vor, dort solche des

[1]) Pogg. Ann. **50**, 553 (1840).
[2]) W. Nernst, Theoretische Chemie, 11.—15. Aufl., S. 822 (1926).
[3]) M. Born, Probleme der Atomdynamik, S. 122 (1926).

Digitized by Google

zweiten Hauptsatzes, hier Grenzfälle der Dichte und der molekularen Ordnung.

Der unmittelbarste Weg zur Ermittlung von Nullpunktsräumen ist die Messung des Ausdehnungskoeffizienten oder des Ganges der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen. Eine mittelbare Möglichkeit geben die von Guldberg[1]) aufgestellten Sätze über die Kompressibilität und Ausdehnung, die neuerdings von R. Lorenz empirisch auf besonders passende Anwendungsformen gebracht sind. W. Herz[2]) hat seit 1919 nach diesem Verfahren aus den kritischen Dichten d_{kr}, den Dichten siedender oder erstarrender Flüssigkeiten d_s und d_e und den Flüssigkeitsdichten bei einer beliebigen Temperatur d_t zahlreiche Nullpunktsvolumina berechnet; diese Nullpunktsvolumina betreffen dem Wesen der Ableitung nach *unterkühlte Flüssigkeiten*, mit welcher Näherung man sich oft begnügen muß. Für sehr viele mineralische Stoffe bedeutet aber schon die normale Temperatur eine hinreichende Annäherung an den Nullpunkt, da hier die Ausdehnungskoeffizienten klein sind und zudem mit sinkender Temperatur schnell fallen. Das gilt mit Ausnahme der Kohlenstoffmodifikationen selbst *nicht* für die organischen Körper. Das Nullpunktsvolumen des Naphtalins ist z. B. um 10 Proc. kleiner als das normale Molekularvolumen der zimmerwarmen Krystalle; bei Halogeniden der Alkalimetalle beträgt die Kontraktion wenig über 2 Proc.

Die Nullpunktsräume[3]) der Elemente der organischen Stoffe können zurzeit, wie folgt, angegeben werden:

Nach dem Betrage und dem Gange der spezifischen Wärmen können sicherlich ohne wesentlichen Fehler die

---

[1]) Z. phys. Chem. **32**, 116 (1900).

[2]) Die zuverlässigsten Werte hat Herz, Z. a. Ch. **149**, 230 (1925), aus den kritischen Dichten mit Hilfe einer Gleichung von van Laar: $d_0 = d_{kr}\,(3 + 0{,}038\,\sqrt{T_{kr}})$ ermittelt.

[3]) Daß diese Volumina den Charakter von Raum*beanspruchungs*zahlen tragen und über die Raum*erfüllung*, also die Atomdimensionen, nichts Unmittelbares aussagen, sei zur Ausschaltung möglicher Mißverständnisse betont.

Digitized by Google

normalen Volumina von Diamant und Graphit gleich den Nullpunktsräumen gesetzt werden, für C_{Diamant} 3,4, für C_{Graphit} 5,4 ccm.

Als Nullpunktsvolumen des Wasserstoffs wurde in der ersten Abhandlung für organische Verbindungen der Wert 11,4 benutzt. Unter stärkerer Berücksichtigung der experimentell ermittelten Dichte und auf Grund einer Korrektur der Berechnung aus der kritischen Dichte wählen wir den etwas erhöhten Wert 11,6. Soweit bisher bekannt ausnahmslos, geht der Wasserstoff mit seinem halben Nullpunktsvolumen 5,8 in organische Verbindungen ein.[1])

Aus den soeben genannten Gründen empfiehlt sich auch für den Sauerstoff eine höhere Zahl als früher: 10,7 statt 10,2.

Das Volumen des Stickstoffs bleibt zunächst ohne Belang, da in keinem untersuchten Falle sich bisher ein nennenswerter oder bestimmter Anteil dieses Elementes an der Raumbeanspruchung seiner organischen Verbindungen nachweisen ließ.[2]) Die Nullpunktsräume der Halogene bleiben wie bisher: Cl 16,5; Br 19,5; J 24,3.

Bei der Frage nach einer etwaigen praktischen Brauchbarkeit des Volumensatzes für die Konstitutionsermittlung organischer Stoffe hat man zu berücksichtigen, daß dem Vorteil der engen Bedingtheit der Summanden der z. Z. entscheidende Nachteil der mangelhaften Genauigkeit und der Schwierigkeit der Messungen gegenübersteht; unsere Nullpunktsvolumen-Bestimmungen sind um 1—2 Stellen unsicherer, als Refraktionsmessungen. Immerhin kann man sich vorstellen, daß in Sonderfällen, bei nicht unzersetzt zu schmel-

---

[1]) Die Erfahrung auf anorganischem Gebiete ist hier ungenau und spärlich. Immerhin deuten die folgenden Werte:

	H-Vol.		H-Vol.	
CuH	5,1	$B_{10}H_{14}$	6,0	Gesamtmittel
B_2H_6	6,5	H_2S	4,9	5,6

darauf hin, daß in sehr verschiedenen Verbindungen der Wasserstoff auch hier mit seinem halben Volumen auftritt.

[2]) Die Raumbeanspruchung Null ist kein Unikum. Vgl. dazu den Abschnitt über „Gleichräumigkeit" in Kap. 3 der Göttinger Mitteilung.

Digitized by Google

zenden oder zu lösenden Stoffen sich die Mühe der möglichst genauen Nullpunktsvolumen-Messung lohnt. Für den Vergleich ähnlicher Stoffe wird man oft auf die Absolutwerte verzichten können und mit den sehr viel bequemeren Dichtemessungen bei Zimmertemperatur auskommen. Ist man berechtigt, einem Paare nicht allzu verschiedener Stoffe den gleichen Ausdehnungskoeffizienten zuzuschreiben, so liefert die Differenz der Zimmertemperatur-Räume den Nullpunktsvolumenbetrag der Bestandteile, um die sich die Stoffe unterscheiden. Von dieser Möglichkeit der Bestimmung ist im folgenden mehrfach Gebrauch gemacht.

I. Beispiele für additives Verhalten der Nullpunktsräume.

1. *Kohlenwasserstoffe.* In den Tabb. 1 und 2 sind die Nullpunktsvolumina angegeben, die man nach Guldberg, nach den Lorenzschen Regeln aus d_{kr}, d_s und d_l erhält und die Herz aus d_{kr} nach van Laar berechnete; nur für das Äthan liegt eine Krystallmessung vor. Wie der Vergleich der aus verschiedenen Quellen stammenden Werte zeigt, ist zwar die erreichte Genauigkeit gering; aber grundsätzliche Fehler sind anscheinend nicht mehr vorhanden. Die additiv berechneten Werte stimmen nun innerhalb dieser weiten Genauigkeitsgrenzen mit den aus der Beobachtung abgeleiteten überein; eine systematische Abweichung tritt trotz der starken Variation der Beträge (von 27—162 bzw. 67—100) nirgends hervor, wenn man in der Fettreihe das Diamantvolumen und für Benzol und Naphtalin das Graphitvolumen einsetzt. Rechnet man umgekehrt, so ergeben sich große Abweichungen von der Wirklichkeit. Hiermit bestätigt sich aufs neue die Notwendigkeit der bekannten Zuordnung der Modifikationen des Kohlenstoffs zu seinen Verbindungen. Innerhalb der bisher erreichten Genauigkeit gilt der Satz: *Die Nullpunktsmolekularvolumina der normalen, gesättigten, aliphatischen Kohlenwasserstoffe und der aromatischen Kohlenwasserstoffe sind gleich den Summen aus den Nullpunktsatomräumen des Diamanten bzw. des Graphits und dem*

Digitized by Google

halben Nullpunktsatomvolumen des Wasserstoffs. Es bleibt abzuwarten, bis zu welcher Genauigkeitsgrenze eine im Gange befindliche Untersuchung über die Dichten dieser Kohlen-

Tabelle 1.

Nullpunktsvolumina normaler aliphatischer gesättigter Kohlenwasserstoffe.

	Ableitung bzw. Autor		Berechnet mit	
	aus	nach	Diamantvol.	Graphitvol.
Methan . .	$d_{kr.}$ 26 d_s 27 d_e 28	Herz[1]) . . . 28	27	29
Äthan . .	d_s 39 d_R[2]) 43		42	46
Pentan . .	$d_{kr.}$ 83 d_s 84 d_{20} 84	Herz[1]) . . . 81 Guldberg . . 80	87	97
Hexan . .	$d_{kr.}$ 98 d_s 100 d_{20} 99	Herz[1]) . . . 95 Guldberg . . 96	102	114
Heptan . .	$d_{kr.}$ 114 d_s 116 d_{20} 115	Herz[1]) . . . 110	117	131
Octan . .	$d_{kr.}$ 131 d_s 133 d_{20} 131	Herz[1]) . . . 126 Guldberg . . 124	132	148
Nonan . .	d_{20} —	Herz[3]) . . . 147	147	165
Dekan . .	d_{20} —	Herz[3]) . . . 160	162	182

wasserstoffe bei sehr tiefen Temperaturen diesen Satz bestätigen wird.

[1]) Ausgewertet nach van Laar; vgl. Z. a. Ch. **149**, 230 (1925).

[2]) d_R aus Gittermessungen abgeleitete „Röntgendichte" vgl. H. Mark u. E. Pohland, Z. Kr. **62**, 103 (1925).

[3]) Z. a. Ch. **152**, 99 (1926).

Digitized by Google

Die Raumbeanspruchung einer Methylengruppe im Nullpunkte ist hiernach $3{,}4 + 2 \cdot 5{,}8 = 15{,}0$ ccm. Dieser Betrag findet sich — procentisch stark, aber absolut genommen

Tabelle 2.

Nullpunktsvolumina von Benzolderivaten.

	Ableitung bzw. Autor aus		nach		Berechnet m. Graphit- bzw. Diamantvol.	Invers.
Benzol[1]. .	d_{kr}	68	Herz[2]) . .	66	67	55
	d_s	68	Guldberg .	66		
	d_{20}	68				
Toluol . .	d_s	84	Guldberg .	80	82	72
	d_0	85				
Xylol . . .	—	—	Guldberg .	97	97	89
o	d_s	100				
	d_0	100				
m	d_s	100				
	d_0	101				
p	d_0	101				
Äthylbenzol	d_s	99	Guldberg .	96	97	89
	d_{20}	99				
Propylbenzol	d_s	115			112	106
	d_0	116				
Mesitylen .	—	—	Herz[3]) . .	116	112	106
Cymol . .	—	—	Guldberg .	124	127	123
Naphtalin[4]).	—	—	Guldberg .	102	100	80

nur wenig verändert — als Differenz beim Vergleich von Räumen homologer Stoffe wieder, die bei normaler Temperatur gemessen sind.

[1]) d_R ist bei zu hoher Temperatur (— 20°) gemessen und gibt darum den zu hohen Wert 75.

[2]) Z. a. Ch. **149**, 230 (1925). [3]) a. a. O. **153**, 339 (1926).

[4]) Aus d_{fest} folgt (vgl. Anmerkung 1) der zu hohe Wert 112.

Digitized by Google

2. *Ungesättigte Verbindungen.* Die Summen der Atomräume sind hier durchweg kleiner als die beobachteten Molekularräume. *Ungesättigte Verbindungen sind also weiträumiger als die Raumbeanspruchung der Bestandteile erwarten läßt.* Dies steht im Einklang mit der Auffassung des Wesens der mehrfachen Bindung, die im Worte „Lückenbindung" ihren Ausdruck findet. In Tab. 3 ist der vor-

Tabelle 3.

Nullpunktsvolumina ungesättigter Verbindungen.

Ber. mit $\overline{C} = 4$; $\overline{\overline{C}} = 12$.

	Gefunden	Berechnet
Äthylen	aus d_s . . . 34[1])	34
Amylen	Guldberg . 78	79
Diallyl	„ . . 87	86
Allylchlorid[2]) . . .	„ . . 60	60
Allylalkohol[3]) . . .	„ . . 53	53
Acetylen	aus d_{kr} . . 30,1	30,4
	aus $d_{-23,5^0}$. 30,9	
	Herz . . . 30,8	

liegende Befund mit den Rechenwerten verglichen. Die Übereinstimmung ist hinreichend, wenn für eine Doppelbindung das Inkrement von 4 ccm, für eine dreifache Bindung ein Inkrement von 12 ccm eingesetzt wird. Für beide Werte, insbesondere für den zweiten, braucht man eine Überprüfung an reicherem Material. Aber es ist gewiß bemerkenswert, daß die ja im Wesen der Sache liegende Beziehung der Nullpunktsvolumina zu den Refraktionswerten hier im „Inkrement für die mehrfache Bindung" bereits klar zutage tritt.

Der Betrag für eine Doppelbindung, soweit wir hierüber Bescheid wissen, deckt sich numerisch mit der Differenz von 2 Graphitatomvolumen 10,8 und 2 Diamantatomvolumen 6,8. Ziffernmäßig bleibt es sich also gleich, ob man das Benzolvolumen mit dem Graphitvolumen oder mit

[1]) Der Wert aus d_{kr} ist 37. [2]) Für Cl ist 16,5 eingesetzt.
[3]) Für O ist 3,6 eingesetzt; vgl. S. 273.

Digitized by Google

dem Diamantvolumen und dem Inkrement für Doppelbindungen ausrechnet, oder ob man für das Äthylenvolumen statt der Zahl für C_{Diamant} und 1 ⊏ die für C_{Graphit} einsetzt. Diese rechnerische Zuordnungsmöglichkeit geht beim Äthylen noch weiter. Denn folgendes ist auffällig: 1. Die Zusammensetzung der aromatischen Ringkohlenwasserstoffe und des Äthylens wird durch dieselbe Formel $C_nH_{\frac{n}{2}+3}$ dargestellt. 2. Das Volumen des Wasserstoffs in organischen Verbindungen ist sehr ähnlich dem Volumen des Graphits oder dem Diamantvolumen, vermehrt um das halbe Inkrement der Doppelbindung: $C_{\text{Diamant}} + {}^1/_2 ⊏ = C_{\text{Graphit}} \sim H$. Für die Raumbeanspruchung der unter 1. genannten Stoffe ist also weniger die Art, als die *Zahl* der Atome maßgebend; die Zahl der Atome ist aber gleich dem Produkte von 6 und der Reihe der ganzen Zahlen von 1—4; die Molekularräume sind also diesen ganzen Zahlen nahe proportional. 3. Kohlenwasserstoffe dieser Reihe, die dieser Bedingung nicht folgen, existieren nicht.

Diese Merkwürdigkeiten finden in der nachfolgenden Zusammenstellung ihren Ausdruck:

	Zahl d. Atome etwa proportional den Molekularräumen
C_2H_4 Äthylen	6 = 1·6
(C_4H_5)	(9)
C_6H_6 Benzol	12 = 2·6
(C_9H_7)	(15)
$C_{10}H_8$ Naphtalin	18 = 3·6
$(C_{12}H_9)$	(21)
$C_{14}H_{10}$ Anthracen	24 = 4·6

Aber es soll damit wirklich nicht behauptet werden, daß man zufolge der räumlichen Regelmäßigkeit nun etwa das Äthylen als niederes Homologes des Benzols proklamieren soll.

3. *Halogenverbindungen.* Die Halogenräume wurden subtraktiv aus den Nullpunktsräumen der Verbindungen berechnet, indem man sich die Erfahrungen aus den Abschnitten 1—2 über die Volumina des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs zunutze machte. Die *weitgehende Übereinstimmung*

Digitized by Google

Tabelle 4.

Halogenvolumina in organischen Verbindungen.

Chloride.

Cl-Nullpunktsvolumen			16,5
Methylchlorid . . .	Guldberg	36,4	15,6
desgl.	Herz[1])	36,1	15,3
Methylenchlorid . .	Guldberg	46,2	15,6
Chloroform	Guldberg	59,4	16,7
desgl.	Herz[1])	62,0	17,6
Tetrachlorkohlenstoff	d_{kr} / d_{20}	73,6	17,6
desgl.	Guldberg	72,7	17,4
desgl.	Herz[1])	70,8	16,9
desgl.	Nernst[2])	72,2	17,2
Äthylchlorid . . .	Guldberg	50,2	14,4
Äthylenchlorid . . / Äthylidenchlorid . .	Mittel aus d_{kr}; Guldberg; Herz[1])	61,5	15,8
Chlorbenzol	Herz[1])	77,8	16,4
		Mittel	16,4

Bromide.

Br-Nullpunktsvolumen			19,5
Methylbromid . . .	Guldberg	41,6	20,8
Äthylbromid . . .	Guldberg	55,1	19,5
desgl.	Herz[1])	55,5	
s. Dibromäthan . .	Guldberg	68,0	19,0
Brombenzol	Herz[1])	81,2	19,8
		Mittel	19,8
Tetrabromkohlenstoff	aus d_{fest} bei 14°. . . .	97,3	23,5

Jodide.

J-Nullpunktsvolumen			24,3
Äthyljodid	Guldberg	60,5	24,7
Propyljodid	Guldberg	75,0	24,2
Jodbenzol	Herz[1])	87,3	25,9
Jodoform	aus d_{fest}	98,3	29,7

[1]) Z. a. Ch. **149**, 230 (1925).

[2]) Theoretische Chemie, 11—15. Aufl., S. 248 (1926).

Digitized by Google

dieser Halogenräume mit den Nullpunktswerten zeigt Tab. 4. In den anorganischen Verbindungen treten besonders Brom und Jod auch mit höheren Raumwerten auf; auch hier scheint das vorzukommen. Aber die in der Tabelle für Tetrabromkohlenstoff und Jodoform angegebenen höheren Volumenwerte sind nicht im Wesen der Sache begründet, sondern in ihrer Ableitung; es wurden nicht Nullpunktsräume, sondern Messungen bei Zimmertemperatur zugrunde gelegt. Es ist dies, sofern man Absolutwerte zu erhalten wünscht, im Bereiche der organischen Chemie in der Tat unzulässig.

II. Konstitutives.

Der Faktor n/m des Volumengesetzes hatte sich für Kohlenstoff und für die Halogene $= 1$, für Wasserstoff $= {}^1/_2$ ergeben. Das Volumen des Sauerstoffs in anorganischen Verbindungen wechselt: es finden sich Werte um den vollen und um den halben Nullpunktsbetrag, außerdem noch niedrigere, bei denen eine weitere Erfahrung entscheiden muß, ob sie ${}^1/_3$ oder ${}^1/_4$ des Nullpunktsbetrages vorstellen. In organischen Verbindungen ist das Sauerstoffvolumen ebensowenig konstant; es wechselt mit der Bindungsart, doch so, daß allem Anschein nach die Verhältniszahlen $n/m = 1$ und $n/m = {}^1/_3$ gewahrt bleiben. Dieser Fall der konstitutiven Zuordnung der Faktoren soll zunächst besprochen werden; des weiteren folgen Fälle, wo die einleitend unter „Wirkungen zweiten Grades" erwähnten, nicht zu ganzen Bruchzahlen führenden, konstitutiven Einflüsse auftreten.

1. *Sauerstoffverbindungen.* In *Carbonylverbindungen* ist das Sauerstoffvolumen gleich dem vollen Nullpunktsvolumen zu setzen. Das subtraktiv ausgewertete Material der Tab. 5 läßt, obwohl es sicherlich stark ergänzungsbedürftig ist — es wäre dringend nötig, das Nullpunktsvolumen des Acetons möglichst direkt zu messen — hierüber keinen Zweifel. Insbesondere fällt die Übereinstimmung zwischen den zusammengesetzten organischen Stoffen und dem einfachsten gesättigten Oxyd des Kohlenstoffs, dem Kohlendioxyd, auf; das Kohlenmonoxyd besitzt, als ungesättigter Stoff, ein

Digitized by Google

Tabelle 5.

Sauerstoffvolumen in >C=O.

O-Nullpunktsvolumen			10,7
Kohlendioxyd . . .		26,0[1])	11,3
Kohlenoxyd. . . .			>11,3
Aceton	Guldberg	53,2	(~11)
	Herz[2])	59,7	
Chloral	Guldberg	75,9[3])	11,7
Benzoylchlorid. . .	Guldberg	93,0	~11

wesentlich höheres Molekularvolumen, als sich additiv berechnet.

Das Sauerstoffvolumen in der *Carboxylgruppe* kann zunächst auf vier unabhängigen Wegen ermittelt werden: Aus den Nullpunktsräumen der freien Monocarbonsäuren, aus den Nullpunktsräumen der Ester, aus den krystallisierten Metallsalzen der Ameisensäure, die bei Zimmertemperatur gemessen sind, und aus ebensolchen Messungen der freien krystallisierten Dicarbonsäuren. Tab. 6 enthält das Material. Bei dessen Auswahl war zu beachten, daß für die subtraktive Rechnung sehr hochmolekulare Stoffe ungeeignet sind, weil die absoluten Fehler der Raummessung mit wachsendem Volumen steigende procentische Fehler der Differenzen zur Folge haben. Aus den ziemlich zahlreichen Beispielen unter A. und D. der Tabelle kann für die Carboxylgruppe das Nullpunktsvolumen des Sauerstoffs $2\,O = 14{,}4$ entnommen werden. Die Zimmertemperaturwerte der Formiate liegen, wie Zimmertemperaturwerte stets, etwas zu hoch; sie bestätigen also mit dieser sinngemäßen Abweichung die genannte Zahl. Auch die Dicarbonsäuren lassen sich hierzu auswerten. Hier tritt allerdings weniger die Störung durch eine zu hohe Meßtemperatur auf, als vielmehr die Wirkung eines konstitutiven Einflusses, die als Oscillationserscheinung — die Volumina aus den geradzahligen Säuren sind

[1]) Nachr. der Ges. d. Wiss. zu Göttingen 16. Juli 1926.
[2]) Z. a. Ch. 149, 230 (1925).
[3]) Berechnet mit dem für Chloroform gültigen Cl-Wert.

Digitized by Google

Tabelle 6.

O_2-Volumen in $-C\overset{O-}{=}O$.

A. Aus Säuren (Nullpunktsräume).

Ameisensäure	Guldberg	28,9	14,1
desgl.	Herz[1])	29,4	14,6
Essigsäure	Guldberg	43,8	14,2
desgl.	Herz[2])	43,8	14,0
		Mittel	14,2

B. Aus krystallisierten Dicarbonsäuren bei Zimmertemperatur.

Oxalsäure	Messungen von G. Balz vgl. Tab. 11	47,3	14,5
Malonsäure		64,3	15,5
Bernsteinsäure		75,1	13,4
Glutarsäure		92,8	14,7
Adipinsäure		107,5	14,6
Phtalsäure	L.-B.[3])	104	15
		Mittel	14,6

C. Aus krystallisierten Formiaten bei Zimmertemperatur (vgl. Groth).

Natriumformiat	35,4[4])	15,2
Calciumformiat	64,5	16,6
Strontiumformiat	66,0	15,8
Bariumformiat	70,0	16,3
Bleiformiat	64,0	13,8
	Mittel	15,5

D. Aus Estern[2]) (Nullpunktsräume).

Methylformiat	44,8	14,8
Äthylformiat	59,4	14,4
Propylformiat	73,4	13,4
i-Butylformiat	91,1	16,1
Amylformiat	105,3	15,3
Methylacetat	59,1	14,1
Äthylacetat	74,0	14,0
Propylacetat	88,7	13,7
i-Butylacetat	105,9	15,9
Methylpropionat	72,7	12,7
Äthylpropionat	88,6	13,6
Methylbutyrat	87,3	12,3
Äthylbutyrat	107,8	17,8
	Mittel	14,5

[1]) Z. a. Ch. 152, 99 (1926), nicht nach van Laar reduziert.

[2]) A. a. O. 149, 230 (1925). [3]) Landolt-Börnstein, Tabellen.

[4]) Die Nullpunktsvolumina der Alkali- und Erdalkalimetalle gehen hier, wie in allen Salzen, mit ihrem *halben* Werte ein.

Digitized by Google

kleiner, als die aus den ungeradzahligen — alsbald näher zu beschreiben ist.

Aus der Differenz des Sauerstoffpaares in $-C(-O-)=O$ (Volumen 14,4) und des Carbonylsauerstoffs (Nullpunktsvolumen 10,7) folgt für das *Hydroxylsauerstoffatom* der Nullpunktsbetrag 3,7. Dieser Wert stimmt auffällig genau auf $^1/_3$ des Sauerstoff-Nullpunktsvolumens 3,6. Man kann das Ergebnis in zweifacher Weise kontrollieren.

Erstens durch das Volumen des *Carbonations* $O:C<^{O'}_{O'}$ *in Metallcarbonaten.* Es war schon früher[1]) aufgefallen, daß das Volumen der Carbonate sich keineswegs additiv aus den Räumen der Metalloxyde und des Kohlendioxyds berechnen läßt, wie das bei den Silicaten aus Metalloxyd und Siliciumdioxyd möglich ist. Bei diesen ist auch raumchemisch der Berzelianische Dualismus zuständig; bei jenen tritt als neuartiger Gitterbestandteil das Carbonation auf. Die Statistik, die einstweilen 11 Metallcarbonate von Leicht- und Schwermetallen heranzog, liefert für 3 O den Volumenwert $18{,}2 \pm 0{,}5$ ccm, der angesichts der relativ hohen Gitterenergie der Stoffe vom Nullpunktswerte nicht weit abliegen kann. Die Sicherheit der Bewertung (Fehler $\pm 0{,}5$) wird beeinträchtigt durch das Auftreten polymorpher Formarten. Subtrahiert man vom Volumen des Carbonations mit seinen 2 Hydroxylsauerstoffatomen das der Carboxylgruppe, die nur ein derartiges enthält, so findet man für das zweite Hydroxylsauerstoffatom 3,8 in vortrefflicher Übereinstimmung mit dem ersten Wert 3,7.

Der zweite Weg zur Kontrolle bietet sich in der Ermittlung des O-Volumens aus *Hydroxyden* und *Äthern.* Leider ist bei der Geringfügigkeit des Materials und der Kleinheit des Wertes das Verfahren für organische Stoffe recht ungenau. Immerhin liegen die Zahlen, wie Tab. 7 zeigt, in der Nähe des erwarteten Betrages. Eine bessere Auswahl bieten in Tab. 7 unter C. die anorganischen Hydroxyde,

[1]) Nachr. der Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 16. Juli 1926.

Digitized by Google

Tabelle 7.

Volumen von Hydroxyd- und Äthersauerstoff.

A. Aus Nullpunktsräumen.

Wasser		14,0[1]	2,4
Methylalkohol	Herz[2]	30,5	3,9
Äthyläther	Herz[2]	73,9	2,3

B. Als Differenz von Zimmertemperatur-Räumen.

p-Oxybenzoesäure gegen Benzoesäure	L.-B.	94,0	2,8
Hydrochinon gegen Benzol[3]	L.-B.	79,1	4,1

C. Aus Metall-Hydroxyden.

$Mg(OH)_2$	Groth	24,7	3,0
$Ba(OH)_2$	Intern. Cr. Tables	38,2	3,6
$Cd(OH)_2$	L.-B.	30,6	3,1
$Te(OH)_6$	Groth	75,2	3,4

deren sich, freilich nicht ohne Sonderheit, das Wasser als einfachste Hydroxydverbindung anschließt.

Zusammenfassend, wenn auch keineswegs abschließend, läßt sich also sagen: *Das Volumen des Sauerstoffs in Carbonylverbindungen ist das Nullpunktsvolumen; das Volumen von Verbindungen mit Hydroxyl- oder Äthersauerstoff läßt sich näherungsweise berechnen, wenn man das Sauerstoffvolumen etwa gleich einem Drittel seines Nullpunktsvolumens setzt.*

Die entsprechenden Atomrefraktionen für die *D*-Linie sind:

Carbonylsauerstoff	2,2111
Äthersauerstoff	1,643
Hydroxylsauerstoff	1,525

Der hohe Betrag für den Carbonylsauerstoff korrespondiert aufs beste mit dem soeben erhaltenen Ergebnis. Ob sich auch raumchemisch ein der kleinen optischen Differenz von Äthersauerstoff und Hydroxylsauerstoff entsprechender

[1]) Nachr. der Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 16. Juli 1926.
[2]) Z. a. Ch. 149, 230 (1925). [3]) Bei -20^0.

Digitized by Google

Unterschied nachweisen lassen wird, muß durch spätere Präzisionsmessungen entschieden werden.

Soweit bisher zu beurteilen ist, muß eine *Enolform* mit $\Gamma = 4$ und $-O- = 3{,}6$ enger sein, als die *Ketoform* mit $=O = 10{,}7$; Abkühlung und Kompression sollte also ihre Bildung begünstigen.

2. *Stickstoffverbindungen.* Weder in Aminen verschiedener Art, noch in einem Nitrokörper, noch in einem einfachen Oxyd läßt sich, wie Tab. 8 zeigt, ein merklicher

Tabelle 8.

Stickstoffvolumina.
(Sämtliche Werte sind gemittelte Näherungswerte.)

Ammoniak	NH_3	19	1,5
Methyl- bis Propylamin; Anilin	$-NH_2$	10	−0,7
Dimethyl- bis Diäthylamin	$>NH$	6	0,2
Trimethylamin	$\gtrless N$	—	0,6
Nitrobenzol	$-NO_2$	20	−1
Stickstofftetroxyd	N_2O_4	44	0,5

Cyanvolumina.

Cyanion	a. d. Isosterismus m. CO[1])		24
Komplexe Metallcyanide[1])	—		23,5
Acetonitril	Herz[2])	44,5	23,7
Propionnitril	Herz[2])	58,8	23,0
Blausäure	Herz[2])	36,4	30,6

Betrag nachweisen, den der Stickstoff zum Gesamtvolumen der Verbindung liefert; auch die Raumbeanspruchung des Stickstoffs im Ammoniak erscheint gegenüber den 3 Wasserstoffatomen gering. Sehr gering ist auch das Stickstoffvolumen in anorganischen Nitriden.[3]) Wohl aber sprechen Anzeichen (im Acetamid und im Harnstoff) dafür, das Stickstoff in Nachbarschaft einer negativen Gruppe merklich

[1]) Nachr. der Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 16. Juli 1926.
[2]) Z. a. Ch. **149**, 230 (1925).
[3]) Nachr. der Ges. d. Wiss. zu Göttingen, 16. Juli 1926.

Digitized by Google

zum Gesamtvolumen beiträgt. Weitere Beispiele sind in der hier nachfolgenden Abhandlung von W. Klemm und Li Klemm beigebracht.

Bei der Frage des *Cyanvolumens* führen äußerst verschiedenartige Wege zum gleichen Ziel. Es ist überraschend, wie eine atomphysikalische Bewertung aus dem Isosterismus, wie die Messungen an komplexen Cyaniden und die Herzschen Berechnungen des Nullpunktsvolumens einiger Nitrile nahezu denselben Betrag liefern. Dagegen weicht die *freie Blausäure* wesentlich ab, die ja auch, ihrem Gehalte an der Isonitrilform entsprechend, in einem höherem Grade ungesättigt und somit weiträumiger sein muß.

Es bleiben noch einige weitere Fälle von Raumänderungen zu besprechen, die anscheinend nicht nach rationalen Anteilen der Bestandteile erfolgen, aber in erkennbarem Zusammenhange mit der Beständigkeit oder der Konstitution der beteiligten Stoffe stehen. Diese Raumänderungen sind meist klein, und sie müssen als sekundär gegenüber der Grunderscheinung, der Additivität, betrachtet werden.

1. *Allotrope Modifikationen.* Daß die unbeständige Formart zugleich die weiträumigere ist, hat sich als oft zutreffende allgemeine Regel ergeben. Tab. 9 enthält einige

Tabelle 9.
Allotrope Modifikationen.

	Unbeständig	Beständig
Acetamid, vgl. Groth	rhombisch 53,9	trigonal . 51,8
Thujonsemicarbazon, vgl. Wallach[1])	hexagonal 194	rhombisch 189
Dinitrodiäthylanilin, vgl. Groth .	gelb . . 180,8	rot . . . 178,2

Beispiele organischer Stoffe. Die Auswahl könnte sehr vergrößert werden, und es möchte, da hier offenbar schon Messungen bei Zimmertemperatur Auskunft geben, die sich

[1]) O. Wallach (Krystallbest. von Böcker u. Weigel), A. 336, 251 (1904).

Digitized by Google

bietende Möglichkeit in der Praxis des organischen Arbeitens vielleicht von Nutzen werden.

2. *Isomere Stoffe.* Tab. 10 enthält ein Beispiel für *cis-trans*-Isomerie; auch hier erweist sich die durch ihre hohe

Tabelle 10.
Volumina von Isomeren.[1])

n-Pentan	81,2	i. Pentan	80,6
n-Hexan	95,3	Di-Isopropyl . . .	92,8
n-Octan	125,6	Di-Isobutyl . . .	124,0
symm. $C_2H_4Cl_2$ . .	60,6	unsymm. $C_2H_4Cl_2$.	61,0
desgl.	63,0 [2])	desgl.	63,0 [2])
symm. $C_2Cl_4Br_2$. .	119,8 [3])	unsymm. $C_2Cl_4Br_2$.	116,4 [3])
cis-Verb. Maleins.	73,0 [4]) (326,5)[5])	*trans*-Verb. Fumars.	71,5 [4]) (320,3)[5])

Verbrennungswärme als unbeständiger charakterisierte Maleinsäure der Fumarsäure gegenüber als weiträumiger.

Über die Beständigkeitsunterschiede zwischen den normalen und den verzweigten Kohlenwasserstoffen, Pentan bis Octan, läßt sich kein abschließendes Urteil fällen; es entspricht vielleicht dem Raumempfinden, daß die Stoffe mit verzweigter Kohlenstoffkette ein geringeres Volumen einnehmen, als die normalen. Raumunterschiede zwischen den beiden isomeren Dichloräthanen lassen sich nicht nachweisen. Bei den Dibromtetrachloräthanen ist die symmetrische Form die weiträumigere.

3. Für den *Ringschluß* in einem gesättigten Kohlenwasserstoffe finde ich nur ein gemessenes Beispiel in *Hexamethylen.* Herz ermittelte das Nullpunktsvolumen zu 79,0; es berechnet sich aus C = 3,4 und H = 5,8 der Betrag von 90,0, der um rund 10 ccm höher ist. Dieser Ring-

[1]) Raumzahlen, wo nichts anderes bemerkt, bei Herz, Z. a. Ch. 149, 230 (1925).

[2]) Aus $d_{kr.}$ [3]) Aus d_{fest}; vgl. bei Groth.

[4]) Aus d_{fest}; vgl. L.-B.

[5]) Molekulare Verbrennungswärmen in Cal.

Digitized by Google

schluß hat also eine wesentliche *Verkleinerung* des Molekularvolumens zur Folge. Die Kenntnis von Hexamethylen verlockt dazu, versuchsweise auch an die Berechnung eines so minutiös erkundeten, höchst eigenartigen Stoffes, wie des *α-Pinens*, zu gehen. Vom Hexamethylen unterscheidet sich das Pinen durch ein Plus an C_4H_4, an einer Doppelbindung und an einem Inkrement x für den Vierringschluß. Der Betrag, 79,0 + 36,8 + 4 = 119,8, bleibt hinter dem von Guldberg für Terpentin ermittelten Nullpunktswert 125,5 um rund 6 Einheiten zurück. Hiernach scheint es, als ob der Schluß zu einem Vierring keineswegs eine Verkleinerung, wie beim Hexamethylenringschluß, sondern eine Erweiterung mindestens von der Art einer Doppelbindung zur Folge hätte. Die von Wallach[1]) in diesem Zusammenhange betonte Sonderheit dieses Vierringes, chemisch leichter angegriffen zu werden, als die Äthylenbindung desselben Moleküls, fände vielleicht eine raumchemische Parallele, wenn es der weiteren Forschung gelänge, mit reinem Material durch unmittelbare Messung bei tiefen Temperaturen den skizzierten Weg zu sichern. Das Vorliegende reicht zu einer bestimmten Aussage dieser Art noch nicht.

4. *Oscillierende Molekularvolumina in homologen Reihen.* Von Herrn G. Balz sind in diesem Laboratorium die Molekularvolumina einiger *aliphatischer Dicarbonsäuren* bei 25° gemessen worden. In Tab. 11 sind neben den Beobachtungen die Raumunterschiede angegeben. Das Mittel beträgt 15,4 und stimmt damit vortrefflich zu dem additiven Werte der Methylengruppe 15,0. Aber die Einzelwerte weichen stark vom Mittel ab und zwar derart, daß den geradzahligen ein kleineres Volumen zukommt, als der Volumensatz es vorsieht, den ungeradzahligen ein höheres. Wir finden also ein Pendeln um den theoretischen Mittelwert. Solche Oscillationen sind sehr bekannt und neuerdings viel erörtert, allerdings an physikalischen Messungsergebnissen, für die ein aus der Natur der Sache vorherzusagender

[1]) O. Wallach, Terpene und Campher, 2. Aufl., S. 226, 1914.

Digitized by Google

Tabelle 11.

Raummessungen an aliphatischen Dicarbonsäuren.
(Beobachter G. Balz.)
Dichte Petroleum 0,7980.

	Einwage g	Verdr. Petrol. g	d_4^{15}	Molvol.	Δ_{Vol}	$\Delta_{Schmp.}$	$\Delta_{Löslichk.}$ [4]	$\Delta_{Cal.}$ [5]
Oxal-	0,9493	0,3985	1,901	47,3 [2]				
säure	1,0222	0,4389	1,902		17,0	− 63	+ 129	147,1
Malon-	1,8029	0,8894	1,618	64,3				
säure	1,9498	0,9615	1,618		10,8	+ 57	− 134	149,5
Bernstein-	1,3761	0,6988	1,572	75,1 [3]				
säure	1,5267	0,7760	1,570		17,7	− 86	+ 75	160,4
Glutar-	1,0012	0,5613	1,424	92,8				
säure	0,8614	0,4829	1,423		14,7	+ 54	− 79	151,7
Adipin-	1,3659	0,8012	1,360	107,5				
säure	1,5858	0,9317	1,358		16,9	− 46	+ 3	160,7
Pimelins.	1,2867 [1]	0,8042	1,287	124,4				

Mittelwert nicht vorlag. Die Tabelle gibt in den letzten Spalten die Differenzen der Schmelzpunkte, der Löslichkeiten und der Verbrennungswärmen. Wie man sieht, treffen bei den Dicarbonsäuren mit gerader Anzahl der Kohlenstoffatome kleine Molvolumina, hohe Schmelzpunkte, geringe Löslichkeiten und relativ kleine Verbrennungswärmen zusammen, als ein Ausdruck für ihre hohe Gitterenergie. Die Einheitlichkeit dieses, wenngleich auch bei flüssigen Stoffen rudimentär erhaltenen, vorzugsweise aber bei Krystallen ausgeprägten Erscheinungsbildes ist damit gezeigt; über das Ursächliche soll aber damit nicht das letzte Wort gesprochen sein.

[1]) Dichte Petroleum 0,8093.

[2]) Aus dem Literaturwert (L.-B.) für Oxalsäuredihydrat folgt nach Abzug von 29,0 für $2H_2O$ (Moles) der Wert 47,2.

[3]) Literaturwert (L.-B.) 75,5.

[4]) Löslichkeit = g in 100 g H_2O.

[5]) Verbrennungswärme in Cal. gemessen.

Digitized by Google

Über Molekular- und Atomvolumina. XIV.[1]) Über die Molekularvolumina der methylierten Harnsäuren;

von *Wilhelm Klemm* und *Li Klemm.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.]

(Eingelaufen am 31. Dezember 1926.)

Durch die grundlegenden Untersuchungen von E. Fischer, R. Behrend, H. Biltz und ihren Mitarbeitern ist das chemische Verhalten der Harnsäure und ihrer Methylderivate weitgehend aufgeklärt; auch sind zuverlässige Methoden zu ihrer Reindarstellung ausgearbeitet. Dagegen ist über die physikalisch-chemischen Eigenschaften verhältnismäßig wenig bekannt. Zu nennen ist hier in erster Linie die Untersuchung von H. Biltz und L. Herrmann[1]) über die Acidität der Wasserstoffatome in der Harnsäure und ihren Methylderivaten; sonst sind nur Einzelangaben vorhanden.

Da die Harnsäure und die niedrig methylierten Derivate sich nur wenig in den üblichen Lösungsmitteln lösen und da sie sich zumeist unterhalb des Schmelzpunktes zersetzen, kommen namentlich Messungen der Eigenschaften im festen Zustande — wie Dichten, spezifische Wärmen, Verbrennungswärmen — in Frage. Wir haben uns auf Anregung von Herrn Prof. H. Biltz zunächst mit den Molekularräumen befaßt, deren Studium für die im hiesigen Institut durchgeführten Untersuchungen über die Dichten fester Stoffe[2]) von Interesse war.

Die Durchführung der Messungen wurde dadurch ermöglicht, daß Herr Prof. H. Biltz die Präparate der methylierten Harnsäuren zur Verfügung stellte, die die eine von uns zur Messung der Aciditäten vor einigen Jahren im

[1]) H. Biltz u. L. Herrmann, B. 54, 1676 (1921).

[2]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

Digitized by Google

Tabelle I.

Stellung der Methylgruppen	Einwage g	Verdr. Petroleum g	d_4^{25} Petroleum	d_4^{25} gef.	d_4^{25} Mittel	M.-V.	M.-V.$_{red.}$	Dissoziationskonstante $K.10^5$
Harnsäure								
Präparat I	1,3070	0,5804	0,8023	1,807				
„ IIa	0,6985	0,3052	0,8020	1,836				
„ IIb	0,5898	0,2575	0,8020	1,837				
„ III	0,5143	0,2273	0,8020	1,815				
„ IV	0,8245	0,3602	0,8023	1,836	1,836	91,5	91,5	13
„ V	0,3934	0,1739	0,8023	1,815				
„ VI	0,6096	0,2695	0,8020	1,814				
„ VII	0,6291	0,2799	0,8020	1,803				
Monomethylharnsäuren								
1	0,6880	0,3246	0,8020	1,700	1,700	107,1	103,1	4,7
	0,6844	0,3231	0,8020	1,699				
3	0,6082	0,3034	0,8020	1,608	1,610	118,1	109,1	4,5
	0,6636	0,3302	0,8020	1,612				
7	0,5745	0,2703	0,8018	1,704	1,706	106,7	106,7	11,5
	0,5254	0,2467	0,8018	1,708				
9	0,4224	0,2057	0,8018	1,646	1,647	110,6	110,6	22
	0,5968	0,2903	0,8018	1,648				
Dimethylharnsäuren								
1,3	0,4270	0,2246	0,8018	1,525	1,525	128,6	120,6	1,8
	0,6133	0,3224	0,8018	1,525				
					1,633	120,1	110,1	0,2

Digitized by Google

1,7	0,6712 0,4217	0,3299 0,2069	0,8023 0,8020	1,632 1,635	1,633	120,1	116,1	6,2
1,9 Präp. I	0,3713 0,5404	0,1827 0,2662	0,8018 0,8018	1,629 1,628	1,624	120,7	116,7	7,3
„ II	0,4443 0,4764	0,2202 0,2355	0,8020 0,8020	1,618 1,622				
3,7	0,4936 0,8260	0,2531 0,4252	0,8018 0,8018	1,564 1,558	1,561	125,6	121,6	3,2
3,9	0,5801 0,7295	0,2880 0,3630	0,8018 0,8018	1,615 1,611	1,613	121,6	117,6	0,21
7,9	0,4745 0,6098	0,2392 0,3068	0,8018 0,8018	1,591 1,594	1,593	123,1	123,1	7,9
Trimethyl-harnsäuren								
1,3,7	0,4968 0,6522	0,2641 0,3473	0,8018 0,8018	1,508 1,506	1,507	139,4	131,4	2,9
1,3,9	0,6289 0,6912	0,3288 0,3635	0,8018 0,8018	1,534 1,525	1,529	137,4	129,4	0,13
1,7,9	0,6047 0,5417	0,3178 0,2856	0,8018 0,8018	1,526 1,521	1,523	138,0	134,0	10
3,7,9	0,7024 0,6573	0,3560 0,3342	0,8018 0,8018	1,582 1,577	1,579	133,1	129,1	0,17
Tetramethyl-harnsäuren								
1,3,7,9	1,5306 0,9228	0,8532 0,5153	0,8020 0,8023	1,439 1,437	1,438	155,9	147,9	—
1,7,9-Trimethyl-6,8-dioxy-2-methoxy-purin	0,3032 0,3158 0,4080	0,1691 0,1768 0,2273	0,8020 0,8020 0,8020	1,438 1,433 1,440	1,437	156,0	152,0	—
8-Methoxykaffein	0,4939 0,4118	0,2834 0,2361	0,8020 0,8020	1,398 1,399	1,399	160,2	152,2	—

Digitized by Google

Breslauer chemischen Institute dargestellt hatte.[1]) Einige Präparate, die inzwischen verbraucht worden waren, stellte Herr Dr. P. Nachtwey in Breslau neu dar.[2]) 8-Methoxykaffein bereiteten wir uns selbst aus Kaffein.

Gemessen wurden sämtliche N-methylierten Harnsäuren und die der 1,3,7,9-Tetramethylharnsäure (S. 287 C) isomeren 2- bzw. 8-Methoxyderivate (A und B). Die Bestimmung der Dichten erfolgte nach G. F. Hüttig[3]) mit Petroleum als Sperrflüssigkeit.

Da die Präparate zumeist sehr locker waren, benutzte man ein Pyknometer von etwa 9 ccm Inhalt, das an seinem unteren Ende zu einer Kugel erweitert war; denn bei Verwendung eines glatten zylindrischen Geräts gelang es nur schwierig, alle Luftblasen zu entfernen; auch drang in diesem Falle das Petroleum nur langsam durch den verhältnismäßig hohen Pfropfen der eingefüllten Substanz nach unten.

Vor der Messung wurden die Präparate einige Stunden im Vakuum einer Ölpumpe über P_2O_5 auf 100—150° erwärmt. Nur die Methoxyderivate wurden bei nur wenig erhöhter Temperatur über P_2O_5 getrocknet, um jede Möglichkeit einer Umlagerung in Tetramethylharnsäure auszuschließen.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse. Man ersieht zunächst über die erreichte Genauigkeit, daß die *Einzelmessungen* im allgemeinen nur um wenige Einheiten der dritten Dezimale voneinander abweichen. Die Molekularvolumina sind demnach mindestens auf 1 ccm sicher.

Schwierigkeiten machte nur die Harnsäure selbst. Für das Rohpräparat (reinstes Präparat des Handels) erhielten wir $d_4^{25} = 1{,}807$ (I). Nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Wasser stieg die Dichte auf 1,836 (IIa), um sich bei weiterem Umkrystallisieren nicht mehr zu verändern (IIb). Reinigung des Ausgangsmaterials über das NH_4-Salz dagegen führte zu dem Wert 1,815 (III). Der gleiche Wert wurde auch dann erhalten, als ein bereits durch Umkrystallisieren gereinigtes

---

[1]) H. Biltz u. L. Herrmann, B. 54, 1676 (1921).

[2]) Zu 1,7,9-Trimethyl-2-methoxy-6,8-dioxy-purin bemerken wir auf Wunsch von Herrn Prof. H. Biltz, daß die Schmelzpunktangabe [Ber. 53, 2335 (1920)] durch einen Druckfehler entstellt ist. Der Stoff schmilzt bei 186—187° (k. Th.) ohne Zersetzung. Gewonnen wird er besonders glatt aus 1,7,9-Trimethylharnsäure und Diazomethan; aus 7,9-Dimethylharnsäure und Diazomethan entsteht er weniger bequem.

[3]) Vgl. W. Biltz, Z. a. Ch. 121, 259 (1922).

Digitized by Google

Präparat mit Ammoniakwasser gelöst und mit Salzsäure ausgefällt wurde (V). Andererseits führte erneutes Umkrystallisieren dieses Präparats wieder zu dem höheren Wert 1,837 (VI). Lösen in konz. H_2SO_4 und Ausfällen mit Wasser ergab — unabhängig von sonstiger Vorbehandlung — recht niedrige Werte (VI und VII).

Es zeigte sich also, daß die Dichten je nach der Vorbehandlung verschieden waren — die langsam auskrystallisierten Präparate ergaben um etwa 1 Proc. höhere Werte als die schnell gefällten. Unter dem Mikroskop erkannte man, daß im ersten Falle völlig gleichmäßige Krystalle vorhanden waren, im anderen dagegen neben gut ausgebildeten Krystallen viele kleine Teilchen auftraten, die oft zu Haufen vereinigt waren. Es ist zu vermuten, daß beim schnellen Ausfällen Mutterlauge oder Luft eingeschlossen wurde. Wie stets verdient auch hier der höhere Wert den Vorzug. H. Schröder[1]) fand 1,855—1,893.

Die Übersicht über die *Gesamtergebnisse* zeigt zunächst,

1. daß zwischen den Molräumen der einzelnen Isomeren zum Teil recht erhebliche Unterschiede bestehen — 6,5 ccm bei den Monomethyl-, 8,5 ccm bei den Dimethyl- und 6,3 ccm bei den Trimethylharnsäuren. Die arithmetischen Mittel für jede Isomerenart sind die folgenden:

	Mittleres Mol.-Vol. ccm	Differenz
Harnsäure	91,5	16,6
Monomethylharnsäuren . . .	108,1[2])	15,2
Dimethylharnsäuren	123,3	13,7
Trimethylharnsäuren	137,0	18,9
Tetramethylharnsäure . . .	155,9	

Abgesehen von der etwas hohen Differenz zwischen den Tri- und der Tetramethylharnsäure ist der durchschnittliche Volumzuwachs für den Eintritt einer CH_2-Gruppe in befriedigender Übereinstimmung mit dem Normalwerte 15,0 ccm ($C_{Diamant}$ = 3,4, H = 5,8 ccm).[3])

[1]) B. **13**, 1072 (1880).

[2]) Dabei ist für 3-Methylharnsäure aus später zu besprechenden Gründen nicht der direkt bestimmte, sondern der aus dem Hydrat berechnete Wert benutzt; vgl. S. 287.

[3]) W. Biltz, Nach. d. Ges. d. Wiss., Göttingen, Math.-phys. Kl. 1926, 76 und die vorhergehende Abhandlung.

Digitized by Google

2. Sucht man einen Zusammenhang zwischen den Molräumen und anderen Eigenschaften, so liegt der Vergleich mit den Dissoziationskonstanten nahe. In einzelnen Fällen erkennt man einen Parallelismus derart, daß der stärkeren Säure das größere Volumen zukommt.[1]) Genannt seien:

	Mol.-Vol. ccm	$K.10^5$
7-Methylharnsäure	106,6	11,5
9- „	110,6	22
3,9-Dimethylharnsäure	121,6	0,21
3,7- „	125,6	3,2
1,3,9-Trimethylharnsäure	137.4	0,13
1,3,7- „	139,4	2,9
3,7,9- „	133,1	0,17
1,7,9- „	138,0	10

In allen diesen Fällen handelt es sich um einen Wechsel der Methylstellung im *gleichen* Ringsystem.

3. Dagegen zeigen viele Beispiele, daß eine ähnliche Beziehung dann nicht gilt, wenn es sich um Methyle in *verschiedenen* Ringsystemen handelt. Es fragte sich, ob vielleicht dem Methyl im Pyrimidinringe ein anderer Raumwert zukommt als dem im Glyoxalinring. Die 1,3,9- und die 3,7,9-Trimethylharnsäure haben nahezu gleiche Acidität; nimmt man gemäß Abschnitt 2 an, daß sie demnach raumchemisch vergleichbar sind, so lehrt ihr Volumenunterschied, daß in diesem Falle der Eintritt einer Methylgruppe in den Pyrimidinring diesen um 4 ccm mehr weitet, als wenn im Glyoxalinring methyliert wird. Überraschenderweise zeigte sich nun, daß bei fast allen isomeren Harnsäuren ein enger Parallelismus zwischen Raumerfüllung und Dissoziationsgrad in Erscheinung tritt, wenn man von den gefundenen Molräumen für jedes Methyl im Pyrimidinringe

[1]) Nach J. Sasslawsky, Ber. 59, 713 (1926) ist die Kontraktion bei der Bildung einer Verbindung um so stärker, je stärker basisch die Eigenschaften sind. Dieser Satz, auf Isomere angewendet, deckt sich mit unserem Ergebnis. Vgl. jedoch S. 285, Anm. 1.

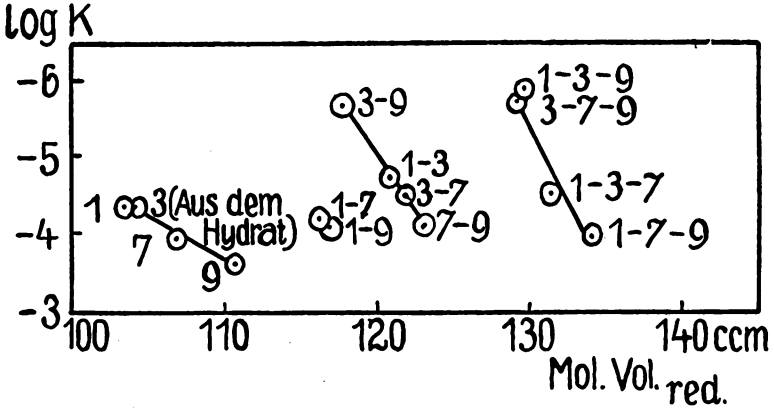
Digitized by Google

4 ccm abzieht. Die nachstehende Tab. 2 zeigt, daß die angeführten Harnsäuren innerhalb einer Methylierungsstufe stets um so saurer sind, je größer ihr Volumen ist.[1])

Tabelle 2.

Methylstellung	Mol.-Vol.$_{red.}$	$K.10^5$
1	103,1	4,7
3	104[2])	4,5
7	106,6	11,5
9	110,6	22
3,9	117,6	0,21
1,3	120,6	1,8
3,7	121,6	3,2
7,9	123,0	7,9
1,3,9	129,4	0,13
3,7,9	129,1	0,17
1,3,7	131,4	2,9
1,7,9	134,0	10

Angenähert besteht lineare Zugehörigkeit zwischen den reduzierten Molräumen und den Logarithmen der Dissoziationskonstanten (Figur). Daraus ergibt sich — freilich nur in erster Annäherung — eine lineare Zuordnung von Mol.-Vol. und Dissoziations*wärme*.



Zusammenhang zwischen Mol.-Volumen und Dissoziationskonstante.

[1]) Ob freilich eine solche Beziehung allgemein gilt, wird erst nach der Beibringung weiteren Materials zu entscheiden sein. Erst dann wird auch eine Diskussion über die den Erscheinungen zugrunde liegende Ursache möglich sein.

[2]) Aus dem Hydrat berechnet, vgl. S. 287; der direkt bestimmte Wert ist wahrscheinlich zu hoch.

Digitized by Google

4. 3-Methyl- und 1,7- und 1,9-Dimethylharnsäure fügen sich dieser Beziehung nicht. Über die erstere vgl. Abschnitt 5. Die letzteren sind — verglichen mit den anderen Dimethylharnsäuren — um etwa 6 ccm zu eng. Worauf dieser Unterschied zurückzuführen ist, läßt sich nicht sagen; bezüglich des chemischen Verhaltens sind Besonderheiten ebensowenig erkennbar wie zwischen den „engen" und „weiten" Dicarbonsäuren.[1]) Offenbar übt die Kombination *einer* Methylgruppe im Glyoxalinring mit dem Methyl in Stellung 1 raumchemisch eine besondere Wirkung aus.

5. Das Mol.-Vol. der 3-Methylharnsäure ist um 5 ccm zu hoch. Eine Erklärungsmöglichkeit ergibt sich vielleicht aus dem Volumen des Hydrats. Wir haben die Dichten der Monohydrate der in Tab. 3 verzeichneten Harnsäuren

Tabelle 3.

Dichten von Monohydraten.

Stellung des Methyls	Einwage g	Verdr. Petrol.	d_4^{25} Petrol.	d_4^{25}		Mol.-Vol.		
				gef.	Mittel	Hydrat	Anhydrid	H.
3	0,4452	0,2183	0,8020	1,636	1,633	122,5	113,1	9
gef. 8,9,	0,4424	0,2179	0,8020	1,629				
ber. 9,0 Proc. H_2O								
1,3	0,8832	0,4638	0,8023	1,528	1,528	140,1	128,6	11.
gef. 8,9, 8,6,	1,1000	0,5777	0,8023	1,528				
ber. 8,4 Proc. H_2O								
3,9	0,3450	0,1749	0,8020	1,582	—	135,3	121,6	13.
gef. 8,3,								
ber. 8,4 Proc. H_2O								

gemessen.[2]) Von den daraus berechneten H_2O-Volumina in den Hydraten stimmt das der 3,9-Dimethyl-harnsäure mit dem Durchschnittswert 14—15 ccm [nach W. Biltz[3]) und Moles[4])] überein. Der Wert für die 1,3-Dimethyl-

[1]) Vgl. die vorhergehende Abhandlung.

[2]) Ein analysenreines Hydrat von 7-Methylharnsäure konnten wir nicht erhalten.

[3]) Z. a. Ch. **143**, 231 (1925).

[4]) An. Soc. Española Fis. y Quim. **23**, 557 (1926).

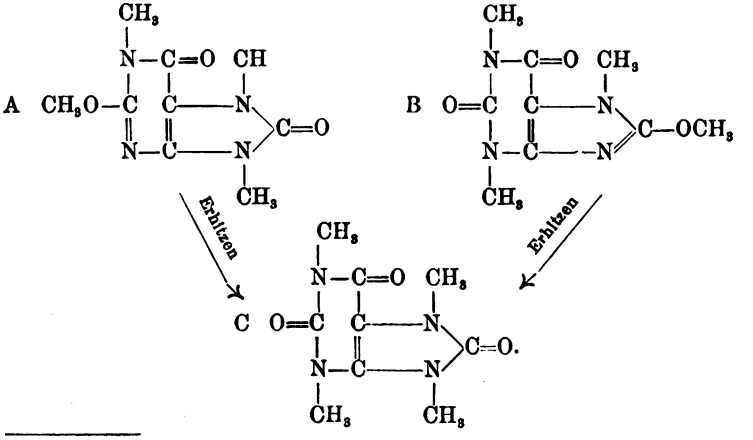
Digitized by Google

harnsäure ist recht klein, jedoch werden derartig geringe Volumina für Hydratwasser auch sonst gelegentlich gefunden.

Recht unwahrscheinlich ist dagegen das Wasservolumen des 3-Methylharnsäure-monohydrats. Rechnet man umgekehrt aus dem Volumen des Hydrats durch Subtraktion des mittleren H_2O-Volumens 14,5 das der wasserfreien Säure aus, so erhält man 108 ccm bzw. als reduziertes Volumen 104 ccm. Dieser Wert fügt sich in Tab. 2 ein.

Demnach könnte es sich bei der 3-Methylharnsäure um die auch sonst gelegentlich beobachtete Erscheinung handeln, daß nach dem Weggange eines Bestandteiles das Gitter nicht vollkommen zusammenstürzt, sondern — wenigstens zum Teil — das frühere Volumen beibehält.[1]) Allerdings führte ein mehrstündiges Erhitzen auf 260—280° nicht zu einer Vergrößerung der Dichte.

6. Die Messung der Tetramethylsäuren war in der Absicht unternommen, neues Material für die Regel von W. Biltz und E. Birk[2]) beizubringen, daß der unbeständige Stoff in den meisten Fällen auch der weiträumigere ist; denn 1,7,9-Trimethyl-2-methoxy-6,8-dioxy-purin (A) und 8-Methoxy-kaffein (B) gehen beim Erhitzen in 1,3,7,9-Tetramethylharnsäure (C) über.[3])



[1]) Besonders ausgeprägt ist dies bei den Zeolithen. Vgl. W. Biltz, Z. a. Ch. 150, 10 (1925).

[2]) Z. a. Ch. 150, 22 (1925).

[3]) Dem entspricht, daß A und B niedriger schmelzen (186° bzw. 176°) als C (228°).

Digitized by Google

Es ergab sich, daß tatsächlich der Übergang B—C mit einer Volumverminderung von 4 ccm verbunden ist; A und C dagegen sind gleichräumig. Es scheint demnach, als ob zwischen einer unbeständigen und einer stabilen Form auch Gleichräumigkeit möglich ist.[1])[2])

Interessant war nun aber weiterhin, daß der Übergang in das beständige Isomere im vorliegenden Falle dann nicht mit einer Volumverminderung verbunden ist, wenn das wandernde Methyl in den Pyrimidinring tritt, während beim Übergang in den Glyoxalinring das Molvolumen sich um 4 ccm verringert. Gerade 4 ccm war aber als Unterschied der Raumbeanspruchung eines Methyls im Pyrimidin- und im Glyoxalinringe angenommen worden, um den Zusammenhang zwischen Acidität und Molvolumen unabhängig vom Ringsystem erfassen zu können (Abschnitt 3). Die dort gemachten Annahmen finden somit eine weitere Stütze.

7. Zusammenhänge zwischen den Molräumen und anderen Eigenschaften haben wir nicht erkennen können.

Zusammenfassend läßt sich demnach sagen:

a) Das Volumen eines Methyls im Pyrimidinringe ist um 4 ccm größer als im Glyoxalinringe.

b) Die Isomeren sind um so saurer, je weiträumiger sie sind.

c) 1,7- und 1,9-Dimethylharnsäure nehmen raumchemisch eine Ausnahmestellung ein.

Wir danken Herrn Professor H. Biltz für die Überlassung der Sammlung methylierter Harnsäuren, Herrn Professor W. Biltz für die Unterstützung der Untersuchung durch die Mittel des Instituts, Herrn Dr. P. Nachtwey für die Darstellung einiger Präparate.

[1]) Vgl. auch W. Biltz u. E. Birk, Z. a. Ch. 159, 127 (1927) über Kobalto-β-naphtalinsulfonat.

[2]) Wir beabsichtigen, die Dichteänderungen beim Übergang von Lactimäthern in Lactone und verwandten Reaktionen an weiterem Material zu prüfen.

Digitized by Google

Bildungswärme des Kupferwasserstoffs;

von *A. Sieverts* und *A. Gotta.*

[Aus der anorg. Abteilung des Chem. Instituts der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 3. Januar 1927.)

Die Bildungswärme des von Wurtz[1]) entdeckten Kupferwasserstoffs hat Berthelot[2]) zu bestimmen versucht. Er maß die Wärmetönung der schon von Wurtz angegebenen Reaktion:

(1) $$CuH + HCl = CuCl + H_2 + Q$$

und berechnete aus ihr mit Hilfe der bekannten Bildungswärmen von CuCl und von Chlorwasserstoff die Bildungswärme des CuH. Die Ergebnisse schwankten so stark (zwischen −3,5 und −8,7 Cal.), daß Berthelot die Entstehung der chemischen Verbindung CuH bei der Reduktion von Kupfersalzlösungen mit unterphosphoriger Säure ganz in Abrede stellte. Gegen diese Folgerung erhob Wurtz Einspruch, und es entspann sich zwischen den beiden französischen Forschern ein Streit, auf dessen Darstellung hier verzichtet werden kann.[3]) Spätere Untersuchungen haben dann die Richtigkeit der Wurtzschen Beobachtungen dargetan. Wenn auch die Reindarstellung des trocknen, von adsorbierten Salzen freien Kupferwasserstoffs bisher nicht gelungen ist, so darf doch die Entstehung einer Verbindung mit dem Atomverhältnis Cu : H = 1 : 1 heute als erwiesen gelten. Erwiesen nicht nur durch eine Reihe von Analysen[4]) des gefällten Produktes, in denen das angegebene Atomverhältnis sehr annähernd gefunden wurde, sondern auch durch die stöchiometrische Prüfung[5]) der in wäßriger Lösung verlaufenden Reaktion:

[1]) A. ch. [3] **11**, 250 (1844). [2]) C. r. **89**, 1005 (1879).

[3]) C. r. **89**, 1066, 1097 (1879); **90**, 22 (1880).

[4]) Vgl. z. B. die unter [3]) zitierten Arbeiten von Wurtz und die unter [1]) und [2]) auf S. 290 erwähnten Abhandlungen.

[5]) Sieverts, Z. a. Ch. **64**, 48 (1909).

Digitized by Google

(2) $2Cu^{\cdot\cdot} + 3H_2PO_2' + 3H_2O = 2CuH + 3H_2PO_3' + 4H^{\cdot}$.

In jüngster Zeit ist die Krystallstruktur des Kupferwasserstoffs auf röntgenographischem Wege von Hüttig und Brodkorb[1]) und von Heinz Müller und Bradley[2]) untersucht worden. Obschon die beiden Arbeiten nicht zu den gleichen Folgerungen geführt haben, lassen sie doch erkennen, daß dem nach Wurtz gefällten Kupferwasserstoff ein besonderes, von dem des Kupfers stark abweichendes Krystallgitter zukommt.

Eine ähnliche aber vielleicht noch wasserstoffreichere Verbindung des Kupfers entsteht nach Stock und Kuß[3]) bei der Reduktion von Kupfersalzen mit Kaliumhypoborat. Sonst ist kein weiteres Beispiel dafür bekannt, daß bei der chemischen[4]) Reduktion einer Metallsalzlösung ein festes Metallhydrid entstünde. Diese Sonderstellung spricht sich auch in den Eigenschaften des Kupferwasserstoffs aus. Während die übrigen Metallhydride in einer Wasserstoffatmosphäre beständig sind, zerfällt der Kupferwasserstoff freiwillig und kann nicht durch Wasserstoffaufnahme neu gebildet werden. Die Tatsache, daß die Verbindung in bezug auf die Komponenten instabil ist, paßt zu dem, was wir sonst über die Gleichgewichte zwischen Kupfer und Wasserstoff wissen: das Gas ist in geringem Maße in festem Kupfer löslich, die gelöste Menge ist der Quadratwurzel aus dem Wasserstoffdruck proportional und nimmt mit fallender Temperatur ab. Bei 400° wird die Löslichkeit für Wasserstoff von Atmosphärendruck etwa durch das Atomverhältnis $Cu:H = 1:4.10^{-6}$ ausgedrückt.[5]) Die Aufnahme größerer Wasserstoffmengen durch Kupfer wäre also nur bei sehr hohen Wasserstoffdrucken zu erzwingen. Die von Wurtz

---

[1]) Z. a. Ch. **153**, 235 (1926).

[2]) Soc. **127**, 1669 (1926); vgl. auch Quilico, Soc. Abstracts 1926, S. 996.

[3]) B. **47**, 819 (1914).

[4]) Doch entstehen bei der Elektrolyse zuweilen feste Metallhydride; vgl. für das Kupfer: Mylius u. Fromm, B. **27**, 630 (1894) und Müller u. Bradley a. a. O.

[5]) Sieverts, Z. phys. Ch. **77**, 591 (1911).

Digitized by Google

entdeckte Entstehung der merkwürdigen Verbindung CuH aber ist offenbar eine Folge des hohen Reduktionspotentials der unterphosphorigen Säure, die sich bekanntlich in wäßriger Lösung bei Anwendung geeigneter Katalysatoren freiwillig unter Entwicklung von Wasserstoff oxydiert.[1])

Im Rahmen einer umfassenderen Untersuchung[2]) über die Bildungswärmen und Dichten der Metallhydride haben wir die eingangs erwähnten Versuche von Berthelot über die Bildungswärme des Kupferwasserstoffs wieder aufgegriffen und sind dabei nach einigen Schwierigkeiten zu reproduzierbaren Ergebnissen gelangt, über die hier kurz berichtet werden soll.

Darstellung des Kupferwasserstoffs.

In neutraler Lösung reagieren Natriumhypophosphit und Kupfersulfat erst bei höherer Temperatur miteinander; dabei steigert sich die Geschwindigkeit der Fällung in dem Maße wie die Konzentration der H-Ionen in der Lösung zunimmt (vgl. die Reaktionsgleichung 2). Bei niedrigen Temperaturen wurde wiederholt vor dem Einsetzen der Reduktion die Abscheidung von seidenartig glänzenden, farblosen Krystallen beobachtet, die alle Eigenschaften des von Engel[3]) beschriebenen Cuprihypophosphits zeigten.

Da die Darstellung des Kupferwasserstoffs bei möglichst niedriger Temperatur[4]) durchgeführt werden sollte, wurde wie üblich in saurer Lösung gefällt. Eine warme Lösung von 18 g Kupfervitriol (Kahlbaum, pro analysi) in 70 ccm luftfreiem Wasser wurde in 32 g einer luftfreien 60%igen Lösung von unterphosphoriger Säure (de Haën) eingegossen; die Temperatur der Mischung betrug ungefähr 40°.[5]) Der

[1]) Vgl. z. B. Sieverts und Loessner, Z. a. Ch. **76**, 1 (1912) und Sieverts u. Peters, Z. phys. Ch. **91**, 199 (1916), daselbst auch die ältere Literatur.

[2]) Vgl. die vorläufige Mitteilung in der Z. El. Ch. **32**, 105 (1926).

[3]) C. r. **129**, 518 (1899).

[4]) Müller u. Bradley fällen bei 50°, Hüttig und Brodkorb bei 40°, Wurtz bei 50–60°.

[5]) $CuSO_4 : H_3PO_2$ rund wie 1 : 4.

Digitized by Google

Niederschlag fiel schnell aus, war lehmbraun und scheinbar amorph. Sobald die ersten Wasserstoffbläschen aufstiegen, wurde, noch ehe das Kupfersalz vollständig reduziert war, rasch mit Eiswasser gekühlt und Kohlendioxyd eingeleitet. Endlich wurde der Niederschlag im Kohlendioxydstrom abgesaugt und mit kohlendioxydhaltigem Wasser ausgewaschen. In einer feuchten, frisch gefällten Probe wurde das Verhältnis Cu:H bestimmt, indem sie in Salzsäure aufgelöst wurde (vgl. Reaktionsgleichung 1). Die nichtgewogene, in Wasser aufgeschlämmte Substanz wurde in eine kleine Entwicklungsflasche gebracht, die durch Schliffe einerseits mit einer Gasbürette, andrerseits mit einem kleinen, um den Schliff drehbaren Kölbchen verbunden war, in dem sich 5 ccm konzentrierte Salzsäure (d = 1,19) befanden. Der ganze Apparat wurde mit Kohlendioxyd gefüllt, und das Sperrwasser der Bürette mit Kohlendioxyd gesättigt. Durch passendes Drehen des Kölbchens ließ man die Salzsäure auf den Kupferwasserstoff fließen, der sich bei Zimmertemperatur innerhalb 5 Minuten bis auf einen ganz geringen Rückstand von metallischem Kupfer löste. Dieser verschwand beim Ausgießen sofort durch Oxydation und wurde nicht besonders berücksichtigt. In der Lösung wurde das Kupfer gewichtsanalytisch bestimmt:

Gefunden: 0,0644 g Cu u. 25,2 ccm H_2 (feucht, 19,5°, 744 mm);
reduziert: 22,5 ccm.
Berechnet: 22,7 ccm.

Weitere Analysen, die das Verhältnis Cu:H = 1:1 überzeugend dartun, folgen weiter unten.

Wurde Kupferwasserstoff über Schwefelsäure im Vakuumexsiccator getrocknet, so enthielt er keinen Wasserstoff[1]) mehr. In einem Falle hatte sich die Verbindung im evakuierten Exsiccator explosiv zersetzt; der Exsiccatordeckel war zersprungen und die Substanz umhergeschleudert. Teilweise getrocknete Proben hatten einen Teil des Wasser-

[1]) Das getrocknete Produkt war dunkelrot. Bei Berührung mit einem heißen Drahtende wurde es durch die ganze Masse hellrot. Einmal wurde aus neutraler Lösung ein krystallinisches Präparat erhalten, das beim Herausnehmen aus dem Exsiccator verschwelte.

Digitized by Google

stoffs verloren und gaben den Rest zuweilen erst bei starkem Erwärmen vollständig ab. Ähnliche Erfahrungen haben alle Beobachter gemacht, die sich mit dem Kupferwasserstoff beschäftigt haben. Es scheint, als ob für die Beständigkeit der Verbindung die Gegenwart von Wasser erforderlich sei.[1])

Die Bestimmung der Bildungswärme.

Nach den im vorigen Abschnitt mitgeteilten Beobachtungen über das Verhalten des Kupferwasserstoffs beim Trocknen schied für die geplante Untersuchung die direkte calorimetrische Bestimmung der Zersetzungswärme aus. Als Material kam nur noch die frisch gefällte feuchte Verbindung in Betracht. Da in der Thermochemie der Kupferverbindungen keine *genauen* Daten bekannt sind, die man zur Berechnung der Bildungswärmen hätte heranziehen können, so mußte *eine sowohl mit Kupfer wie mit Kupferwasserstoff hinreichend schnell verlaufende, zu den gleichen Endprodukten führende Reaktion* gefunden werden.

Die von Berthelot benutzte Auflösung in konz. Salzsäure schied aus, weil Kupfer sich nicht in Salzsäure löst.

Die Umsetzungen mit konzentrierter Cyankaliumlösung nach den Gleichungen

(3) $$Cu + 4KCN + H_2O = K_3Cu(CN)_4 + KOH + {}^1/_2H_2,$$

(4) $$CuH + 4KCN + H_2O = K_3Cu(CN)_4 + KOH + H_2$$

verliefen zwar mit genügender Geschwindigkeit, aber das entwickelte Gas enthielt reichlich Ammoniak, das aus der Verseifung des Cyankaliums stammte. Nach Absorption mit verdünnter Schwefelsäure wurden richtige Wasserstoffvolume gefunden, doch blieb die Reaktion für thermochemische Messungen ungeeignet.

Als brauchbar erwies sich endlich die Auflösung in schwach salzsaurer Kupferchloridlösung:

(5) $$\left\{\begin{array}{l} Cu + \{a\,CuCl_2 + b\,HCl + c\,H_2O\} \\ \qquad = 2\,CuCl + \{(a-1)\,CuCl_2 + b\,HCl + c\,H_2O\} + q_1; \end{array}\right.$$

[1]) Doch soll die Krystallstruktur vom Wassergehalt nach Müller u. Bradley (a. a. O., S. 1671) unabhängig sein.

Digitized by Google

$$(6)\quad \begin{cases} CuH + \{a\,CuCl_2 + b\,HCl + c\,H_2O\} \\ \qquad = 2\,CuCl + {}^1/_2H_2 + \{(a-1)\,CuCl_2 + b\,HCl + c\,H_2O\} + q_2. \end{cases}$$

Durch Subtraktion ergibt sich die Bildungswärme Q des (feuchten) Kupferwasserstoffs:

$$Cu + {}^1/_2H_2 = CuH + q_1 - q_2.$$

Einige Vorversuche zeigten, daß die Reaktion bei Anwendung von Kupferwasserstoff und von schwammförmigem Kupfer bei 20° schon in wenigen Minuten beendet war, doch mußte noch geprüft werden, ob die Auflösung des Kupferwasserstoffs sich wirklich nach Reaktionsgleichung (6) vollzieht. Dazu wurde der im vorigen Abschnitt beschriebene Apparat benutzt. In der kleinen Entwicklungsflasche befand sich wieder der aufgeschlämmte Kupferwasserstoff, in dem drehbaren Kölbchen einige (genau gemessene) Kubikzentimeter der salzsauren Kupferchloridlösung, die in 100 ccm etwa 10 g $CuCl_2 . 2H_2O$ (Merck, pro analysi) und 5 ccm Salzsäure (d = 1,19) enthielt. Nachdem die Luft durch Kohlendioxyd verdrängt war, wurde durch Drehen des Kölbchens die Kupferchloridlösung mit dem Kupferwasserstoff zur Reaktion gebracht. Kupferchlorür fiel in feinkörnigen, rein weißen Krystallen aus. Nach Messung des Gasvolums wurde die gesamte im Apparat befindliche Kupfermenge durch Schnellelektrolyse bestimmt.

	I	II
Gesamtkupfer im Apparat	0,3190	0,3385 g
davon aus der $CuCl_2$-Lösung . . .	0,2527	0,2527 „
aus dem CuH also	0,0663	0,0858 „
entwickelter Wasserstoff (NTP) . .	11,58	14,82 ccm
auf 1 g-Atom Kupfer berechnet . .	11,103	10,980 Liter.

Da auf 1 g-Atom Kupfer ein halbes Mol (= 11,207 Liter) Wasserstoff entstehen soll, so können die Versuche als Bestätigung der Reaktionsgleichung (6) angesehen werden.

Als Calorimeter diente ein Dewargefäß mit Beckmannthermometer und rotierendem Rührer, als Calorimeterflüssigkeit und Lösungsmittel eine salzsaure Lösung von Kupferchlorid, die durch strömenden Wasserstoff von Luft befreit und mit einer dünnen Schicht Paraffinöl bedeckt war. Während des Versuchs wurde die Luft aus dem Calorimeter

Digitized by Google

durch einen langsamen Wasserstoffstrom ferngehalten. Die Lösung enthielt in 100 ccm 3,647 g Kupfer und 5 ccm Salzsäure von der Dichte 1,19.

Zu einer Bestimmung der Bildungswärme des Kupferwasserstoffs waren je 3 Einzelversuche erforderlich:

1. In dem ersten Versuch wurde die *Lösungswärme des Kupferwasserstoffs* bestimmt. Das Calorimeter enthielt eine Füllung von 249 ccm Kupferchloridlösung und 1 ccm Paraffinöl. Eine gewogene Menge des frisch bereiteten feuchten Kupferwasserstoffs wurde auf dem Filter in einem Glasgefäß vorher auf die Temperatur der Calorimeterflüssigkeit gebracht, eingeworfen, und nun die durch die Auflösung bewirkte Temperaturerhöhung gemessen. Das elektrolytisch bestimmte Gesamtgewicht des Kupfers, vermindert um die mit der Kupferchloridlösung eingebrachte Kupfermenge, ergab den Gehalt des gelösten Produkts an Kupfer und mittelbar auch das in der Probe enthalten gewesene Wasser.

2. In dem zweiten Versuch wurde die *Lösungswärme des Kupfers* auf folgende Weise ermittelt: das Calorimeter enthielt wieder 249 ccm Kupferchloridlösung, 1 ccm Paraffinöl und dazu die Wassermenge, die in dem ersten Versuch in dem feuchten Präparat von Kupferwasserstoff festgestellt worden war. In dieser Flüssigkeit wurde genau die gleiche Kupfermenge gelöst wie im ersten Versuch. Das Metall wurde durch Reduktion der entsprechenden Menge Kupfervitriol mit einem Überschuß von saurer Hypophosphitlösung gewonnen. Der zuerst entstandene Kupferwasserstoff wurde durch Kochen zersetzt, das gebildete Kupfer ausgewaschen und im Vakuumexsiccator getrocknet.

3. Am Schlusse des ersten und des zweiten Einzelversuchs enthielt das Calorimeter genau die gleiche Mischung von Lösung und Kupferchlorürkrystallen. Die Wärmekapazität dieses „Endsystems“ wurde in bekannter Weise durch elektrische Wärmezufuhr gemessen.[1]) Man ist auf diese Weise

[1]) Calorimeter und Eichvorrichtung werden an anderer Stelle beschrieben werden; vgl. auch Anm. 2 auf S. 291.

Digitized by Google

weitgehend von Thermometerfehlern und anderen Unvollkommenheiten der Methode unabhängig.[1])

Die Ergebnisse der zwei Versuchsreihen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Erste Versuchsreihe. Anfangstemperatur: 23,5°.

Einzelversuch	Cu in g	H_2O-Gehalt des CuH in g	Temperaturerhöhung[2]) in ° C	Lösungswärme in cal/Mol
1	6,899 (als CuH)	17,1	3,317	8922 (q_2)
2	6,899 (als Cu)	(17,1)	1,391	3741 (q_1)
3 zugeführt: 722,9 cal		—	2,473	—
Kapazität des Endsystems: 291,9 cal/° C.				
Bildungswärme des CuH:				−5181 (Q)

Zweite Versuchsreihe. Anfangstemperatur 23,5°.

Einzelversuch	Cu in g	H_2O-Gehalt in g	Temperaturerhöhung in ° C	Lösungswärme in cal/Mol
1	5,419 (als CuH)	14,1	2,648	8937 (q_2)
2	5,419 (als Cu)	(14,1)	1,148	3874 (q_1)
3 zugeführt: 733,2 cal		—	2,544	—
Kapazität des Endsystems: 287,7 cal/° C.				
Bildungswärme des CuH:				−5063 (Q)

Der Mittelwert aus beiden Versuchsreihen ist **−5120 cal.**

Bei der Bildung von 1 Mol feuchten Kupferwasserstoffs aus gefälltem Kupfer und Wasserstoffgas werden also 5120 cal gebunden. Welchen Elementarvorgängen diese Wärmetönung entspricht, läßt sich noch nicht sagen, weil wir nicht wissen, ob das Wasser integrierender Bestandteil

[1]) Auch dem Umstand, daß das Kupferchlorür seine Löslichkeit mit der Temperatur ändert, wird durch das Verfahren ausreichend Rechnung getragen.

[2]) Die Temperaturerhöhungen sind in üblicher Weise korrigiert. Für die Kapazität des elektrischen Heizkörpers wurden 0,4 cal abgezogen.

Digitized by Google

der Verbindung ist. Vielleicht sind auch allotrope Umwandlungen des Kupfers beteiligt. In jedem Falle aber handelt es sich um eine Verbindung von *stark endothermem* Charakter, während die festen Hydride der Alkali- und Erdalkalimetalle, der seltenen Erdmetalle, der Elemente der Titan- und Vanadingruppe und des Palladiums mit *positiver* Wärmetönung aus Metall und Wasserstoff entstehen. Der negativen Bildungswärme des Kupferwasserstoffs entspricht seine bekannte Unbeständigkeit. Nimmt man an, daß der Wert 5120 cal auch für die *trockne* Verbindung annähernd gültig ist, so berechnet sich nach der Nernstschen Näherungsformel für 20° ihr Dissoziationsdruck zu etwa 10^{13} Atmosphären.

Aus der Farbe des Kupferwasserstoffs darf man vielleicht schließen, daß er unter die Verbindungen des *einwertigen* Kupfers einzureihen ist. Aber die röntgenographischen Untersuchungen sprechen nicht dafür, daß der Wasserstoff an das Metall ähnlich gebunden sei, wie in den Hydriden der dem einwertigen Kupfer in mancher Beziehung verwandten Alkalimetalle.

Die Sonderstellung des Kupferwasserstoffs wird durch die vorliegende Untersuchung von neuem bestätigt. Ob zwischen ihm und den von Schlenk und Weichselfelder[1]) entdeckten Wasserstoffverbindungen des Nickels, Kobalts, Eisens und Chroms eine Verwandtschaft besteht, müssen weitere Versuche entscheiden.

---

[1]) B. 56, 2230 (1923) und A. 447, 64 (1926). Auch an die durch ihre Bandenspektra erkannten Hydride des Cu, Ag, Hg und anderer Schwermetalle sei hier erinnert.

Digitized by Google

Über den Jodgehalt einiger Gesteine und seine Beziehungen zum chemischen Teil des Kropfproblems;

von *Ernst Wilke-Dörfurt.*

[Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie und anorganisch-chemische Technologie der Technischen Hochschule Stuttgart.]

(Eingelaufen am 9. Januar 1927.)

Im Nachstehenden werden die Ergebnisse einiger Experimentaluntersuchungen vorgelegt, die Verfasser mit einer Anzahl von Mitarbeitern, den Herren Dipl.-Ing. Sannwald, Dipl.-Ing. Dr. ing. Behringer, Dipl.-Ing. Schicht, Dipl.-Ing. Dr. ing. Julius Beck, Dipl. Ing. G. Plepp und Dipl.-Ing. Höfer, im Laufe der letzten Jahre über Vorkommen und Verbreitung des Jods in der Natur ausgeführt hat. Einige Ergebnisse dieser Arbeiten gewannen Beziehung zum Kropfproblem, und ihre Auswertung wies auf Zusammenhänge hin, die bisher in der Kropffrage entweder gar nicht oder nur verschleiert zu erkennen gewesen waren. Da die hier behandelten Untersuchungen speziell geologisch-chemische Fragen berühren, ist von der ausführlichen Beschreibung der einzelnen Versuche und von der eingehenden Darstellung der jeweils benutzten Methoden Abstand genommen worden.

1. Zur Frage nach der Herkunft des Jods in der Erdoberfläche.

Seit man den im allgemeinen kleinen Mengen, in denen das Jod in der Natur sich findet, wegen der Beziehungen dieses Elementes zum tierischen und pflanzlichen Stoffwechsel wachsende Aufmerksamkeit zuwendet, ist die Frage nach der Herkunft des Jods im Stoffkreislauf der Erdoberflächenschichten offen. Es könnte in kleinen Konzentrationen überall in der Urgebirgsmasse gleichmäßig verteilt sein und andrerseits von vornherein in Gestalt besonders jodreicher Urgebirgsmineralien vorliegen. Unter-

Digitized by Google

suchungen Th. von Fellenbergs[1]) ließen in einer großen Reihe von Mineralien einen Jodgehalt ungefähr gleicher Größenordnung, in einigen jedoch eine starke Jodanreicherung erkennen. Zu diesen letzteren zählte Rotkupfererz verschiedener Herkunft mit 38 mg in Kilogramm, ein böhmisches Grünbleierz $ClPb_5(PO_4)_3$ mit 10 mg und ein Gelbbleierz $PbMO_4$ mit 8 mg im Kilogramm, während fast alle anderen Mineralien 1 mg im Kilogramm nicht erreichten. Die Schwerlöslichkeit von Jodblei und auch die des Kupferjodürs, die nach Autenrieth[2]) auch für den Jodgehalt des Jodmalachits maßgebend ist, kann diese Differenziation des Jods erklären. Aber auch, und so wäre das Jodvorkommen im Grünbleierz ebenfalls zu deuten, könnte der Apatit, der ja die anderen Halogene Fluor und Chlor, wasserunlöslich zu binden vermag in $(Cl, F)Ca_5(PO_4)_3$, einen Jodspeicher darstellen.[3]) v. Fellenberg hat bereits die Frage, ob der in Urgesteinen fast nie fehlende Apatit der ursprüngliche Jodträger ist, untersucht. Er hatte ein negatives Ergebnis, das ihn insofern enttäuschte, als er in einem Superphosphat einen recht hohen Jodgehalt gefunden hatte. Wir haben gleichfalls Apatite untersucht und schließen uns seiner Ansicht, daß der Apatit nicht als Jodträger im Urgestein in Frage kommt, an. Die von uns gefundenen Jodgehalte in Apatiten stellt die Tab. 1 zusammen.

Tabelle 1.

	mg J in kg
1. Norwegischer Apatit	0,07
2. Desgl. von Bamle	$<0{,}02$
3. Desgl. von Kragerö	0,10
4. Kanadischer Apatit	0,05

[1]) Bio. Z. 152, 160 (1924).

[2]) Gmelin-Kraut, Handb. d. anorg. Chemie, 7. Aufl. 5, 949 (1909).

[3]) Gauthier hatte in chlor- und fluorhaltigem norweg. Apatit 0,23 mg J gefunden. C. r. 129, 66 (1899).

Digitized by Google

Einen „Jodapatit" gibt es also sicherlich nicht, denn das Verteilungsverhältnis zwischen Chlor und Jod im Meerwasser (1 : 0,00012) zum Durchschnittschlorgehalt des Apatits von etwa 2 Proc. angesetzt, ergäbe den mit Sicherheit bestimmbaren Jodgehalt von 2,4 mg J im Kilogramm Apatit.

Wir haben andrerseits auch versucht, einen „Jodapatit" mineralsynthetisch herzustellen in Analogie zu bereits bekannten Fluor- und Chlorapatitsynthesen. Jedoch weder auf nassem, noch auf trocknem Wege gelang es uns, ein Calciumphosphat mit mehr als 0,1—0,25 Proc. Jod zu erhalten, während ein Jodapatit 15—20 Proc. Jod ausweisen müßte.

2. Über das Vorkommen von Jod in natürlichen Phosphoriten.

Diese Ergebnisse zeigten, daß die Frage nach der Herkunft des Jods in der Erdoberfläche noch nicht beantwortet

Tabelle 2.

Phosphorite Herkunft	Jod mg im kg	Bezugsquelle
1. Lahnphosphat, Staffel	93,5	Müller-Packard
2. „ , „	31,48	BASF.
3. Limburger Phosphorit	280,0	Dr. Krantz, Bonn
4. Amberger Phosphorit	31,29	Hohenheim [1])
5. Nauru Phosphat	16,7	BASF.
6. „ „	19,05	Dr. Krantz, Bonn
7. Curaçao „	72,4	Hohenheim [1])
8. Südfrankreich, S. Mamère de gard	9,92	Dr. Krantz, Bonn
9. Tunis, Gafsa	2,87	BASF.
10. Algier Phosphat	2,88	Dr. Krantz, Bonn
11. Tennessee Phosphat	2,6	desgl.
12. Florida „ , Hard Rock .	54,52	Hohenheim [1])
13. Florida Pebble	27,9	desgl. [1])
14. „ „	3,75	Dr. Krantz, Bonn
15. Podolisches Phosphat	0,8	Hohenheim [1])
16. Estländisches „	11,43	desgl. [1])

[1]) Frl. Professor Dr. v. Wrangell, Vorst. des Instituts für Pflanzenernährung in Hohenheim (Württ.) dankte Verf. die Überlassung der untersuchten Probe.

Digitized by Google

werden kann, und ließen v. Fellenbergs befremdlich hohen Jodbefund in einem Superphosphat, das er als aus Apatit technisch gewonnen annahm, weiter ungeklärt, bis uns die Untersuchung der bei weitem häufigsten Ausgangsmaterialen für diesen Kunstdünger, nämlich der Phosphorite, auf die richtige Spur lenkte.

Die natürlich vorkommenden Phosphorite zeigen, wie wir fanden, z. T. außerordentlich hohe Jodgehalte, die das 500—2000fache des im Apatit und auch in der Mehrzahl der Urgebirgsmineralien anzutreffenden Jods ausmachen können. Vorstehend ist eine Übersicht der vom Verfasser gemeinsam mit Dr. Julius Beck untersuchten Phosphorite in Tab. 2 gegeben.

3. Folgerungen aus dem Jodgehalt der Phosphorite.

Der Jodreichtum vieler Phosphorite ist nach mehreren Richtungen hin von Belang. Einmal wird, da in der technischen Verarbeitung zu Düngephosphat das Jod nur teilweise aus dem Phosphorit entweicht, im Handel eine Anzahl verhältnismäßig jodhaltiger Phosphate angetroffen. Dieses Jod kann, wie im 10. Abschnitt dieser Arbeit hervorgehoben wird, im Jodstoffwechsel von Kulturpflanzen gebucht werden müssen, ferner aber vielleicht überhaupt bei der Düngewirkung dieser Stoffe eine ganz bestimmte Rolle spielen, wofür manches zu sprechen scheint.[1]) Zweitens wird man dem Schicksal des Jods bei der Superphosphatfabrikation nachzugehen haben, denn hier könnte unter günstigen Umständen die Aussicht auf eine Nebengewinnung von Jod bestehen, da gelegentlich eine mehrtausendfach größere Jodmenge[2]) im Ausgangsmaterial vorliegt als bei dem weiter unten behandelten Ölschiefer. Drittens endlich kann der Jodgehalt der Naturphosphorite zuweilen für die Erforschung ihrer Entstehung herangezogen werden.

[1]) Stoklasa, Über die physiologische Funktion des Jods im Organismus der Zuckerrübe, C. r. 178, 120 (1924).

[2]) Mit jährlich 1 Mill. Tonnen Rohphosphaten mit einem Durchschnittsgehalt von 40 mg Jod im Kilogramm würden 40000 kg Jod mit eingeführt werden.

Digitized by Google

Je nach der Art ihrer geologischen Umgebung kann man Phosphoritlager zurückführen, entweder auf eine Zusammenführung des Urgebirgphosphats, des Apatits, oder auf vulkanischen Ursprung, beides also anorganische Bildungsweisen aus mineralischem Phosphat. Oder aber die Phosphorsäure des Gesteins kann aus dem Phosphor der lebenden Substanz stammen: Die Lager können organogen sein. In vielen Fällen ist die Zuordnung einer einzelnen Lagerstätte, z. B. zum Zweck einer Altersermittlung zu dem einen oder dem anderen Typus leicht; in anderen Fällen jedoch hat sie sich nicht als möglich erwiesen, so bei den deutschen sogenannten Lahnphosphaten.

4. Zur Entstehung der Lahnphosphate.

Als typische Phosphorite, d. h. kryptokrystalline, feinfasrige und dichte Varietäten von Tricalciumphosphat mit ähnlicher Zusammensetzung, wie sie auch der Apatit zeigt, erstrecken sie sich zu beiden Seiten der Lahn, südlich vom Taunus und nördlich vom Westerwald begrenzt. Sie finden sich hier in Klüften eines devonischen Stringocephalenkalks oder in dessen Hangendem, überlagert von diluvialen, tertiären und anderen jüngeren Schichten. Die von Samojloff[1]) geäußerte Ansicht, sie seien zersetzte phosphathaltige Eruptivgesteine, ist nunmehr unhaltbar geworden, denn ihr hoher Jodgehalt (vgl. Tab. 2, Nr. 1, 2, 3) zeigt, daß Organismen die Phosphorsäure geliefert haben, wobei auch ein Teil ihres Jods in dem bei der allmählichen Mineralisierung entstehenden Phosphoritgestein zurückblieb. Da uns eine besonders darauf gerichtete Untersuchung zudem den Beweis vom Vorhandensein organisch gebundenen Jods, bis zu 4 Proc. der Gesamtmenge des Jods, erbracht hat, scheint diese Deutung vom Zusammenhang des Jodgehalts mit der Entstehung dieses Phosphatlagers sichergestellt. Wir konnten für sämtliche von uns untersuchten Naturphosphate unsere Jodbefunde mit ihrer mutmaßlichen Entstehungsgeschichte

[1]) Doelter, Handb. d. Mineralchemie III/1, 358 (1918).

Digitized by Google

in Einklang bringen und sind daher geneigt, das Jod für die Phosphorite geradezu als „Leitelement" zu betrachten.

5. Das Jod im Natursalpeter und Naturphosphat.

Die von uns aufgefundene Vergesellschaftung von Phosphor und Jod in den Massenablagerungen der Naturphosphate ist unmittelbar derjenigen von Salpeter und Jod in den Salpeterlagern Chiles zu vergleichen, in denen das Jod in stark wechselnden Gehalten, bis zu 3800 mg im Kilogramm sich findet. Uns ergaben sich in unseren Bestimmungen Mengen bis zu 280 mg bei den phosphathaltigen Resten ehemaligen Lebens. Überlegt man, daß jene stickstoffhaltigen Reste offenbar von Wasser verschont geblieben sind während ihrer geologischen Geschichte, diese Phosphate indessen, zumal die ozeanischen, stark ausgelaugt sein können, so fällt die Gleichartigkeit dieser Jodvorkommen in die Augen und zwingt dazu, der Bedeutung dieses Elements für den Lebensstoffwechsel auf der Erde eine Beachtung zu schenken, die es bisher nicht zu beanspruchen schien.

6. Über das Vorkommen von Jod im württ. Ölschiefer.

Die Jodspeicherung in Meeresorganismen legte es nahe, auf ihren Jodgehalt solche geologische Schichten genauer zu untersuchen, die einen Teil ihrer organischen Substanz aus der Vorzeit her bewahrt haben. Hier lenkten die bituminösen Schiefer der Liasformation die Aufmerksamkeit auf sich, insbesondere der für Württemberg so charakteristische Posidonienschiefer Lias ε. In ihm hat Siegwart[1]) in einer vergessenen Arbeit Jod qualitativ nachgewiesen und Krafft[2]), wohl zu einer ersten Orientierung, an einigen unsystematisch genommenen Proben quantitative Bestimmungen ausgeführt.

[1]) Jahrb. d. Württ. Naturwissensch. Ver. f. vaterl. Naturkunde 1853, 43.

[2]) Ch. Z. 1924, 49.

Digitized by Google

Der Ölschiefer tritt am Nordrand der schwäbischen Alb als blauschwarzer Fels zutage und erstreckt sich, 4—8 m mächtig, die größte Mächtigkeit in Württemberg zeigend, mehrere 100 km weit durch Württemberg bis weit nach Bayern hinein. Sein Ölgehalt beträgt in den angewitterten blättrigen oberen „Abraumkalk"-Schichten etwa 2 Proc. und nimmt in den tieferen, harten und stückigen Schichten bis 9 Proc. zu. Zwischen die ölführenden Schichten lagern sich bitumenarme, aus hochprocentigem kohlensaurem Kalk bestehende, sogenannte „Stinkkalk"-Bänke ein. Der eigentliche Ölschiefer ist wesentlich ärmer an Kalk und reicher an Tonsubstanz: 12—40 Proc. $CaCO_3$, bis 40 Proc. Tonsubstanz, etwa 8 Proc. Schwefeleisen.

Zur planmäßigen Untersuchung des Jodgehalts im Ölschiefer gelangte das Schieferprofil, das sich in einem Bruch bei Mössingen (Württemberg) deswegen als geeignet darbot, weil dort zur technischen Verarbeitung Ölschiefer abgebaut wurde und die Gesteinsproben aus dem frischen Anschnitt entnommen werden konnten, so daß Anderungen im Jodgehalt durch Verwitterung oder Auslaugung infolge langen Anstehens nicht zu befürchten waren.[1]) Im Vergleich mit diesem Ölschiefer wurden außerdem noch andere Fundorte auf ihren Jodgehalt hin untersucht.

Die zur Bestimmung des Jods benutzte Methode war dem Verfahren früherer Bearbeiter derartiger Materialien nachgebildet. Sie verzichtete auf die Unterscheidung von salzsäurelöslichem und -unlöslichem Jod im Sinne von v. Fellenberg[2]) und gewährleistete die Feststellung des Gesamtjods mit einer für die vorliegende stofflich-statistische Aufgabe hinreichenden Genauigkeit, deren untere Grenze 0,02 mg Jod im Kilogramm Substanz betrug. In der folgenden Tab. 3 sind die Ergebnisse unserer Jodbestimmungen in württembergischen Ölschiefern zusammengestellt.

---

[1]) Der Jura-Ölschieferwerke A.-G., insbesondere Herrn Direktor Dipl.-Ing. Illig sei auch an dieser Stelle gedankt für freundlich geleistete Hilfe bei der Probenahme.

[2]) Bio. Z. 152, 116 (1924).

Digitized by Google

Tabelle 3.

Fundstelle	Schicht	Jodgehalt mg im kg	Ölgehalt %
Schieferbruch Mössingen	oberste Schicht (Abraumkalk)	0,18	1,5
		0,3	1,6
		0,45	2,7
	bis	1,0	4,5
		0,95	4,1
	Bruchsohle	2,0	6,8
		1,6	5,5
	Stinkkalk	$<0{,}04$	—
Holzmaden	etwa Mitte	1,5	
Sondelfingen, Komtagbruch	oberste, abbauwürdige Schicht	0,14	
Reutlingen, Str.	Sohle	0,55	
n/Gönningen	etwa Mitte	0,11	

In allen Schichten des Lias ε kommt also Jod recht regelmäßig vor. Ähnlich dem Ölgehalt nimmt die Jodmenge nach unten zu. Die Ölschiefervorkommen in Mössingen, Reutlingen und Sondelfingen unterscheiden sich stark in ihrem Jodgehalt. Parallel damit geht, daß die Schiefer der beiden jodärmeren Fundorte härter und außerdem, wie besondere Versuche gezeigt haben, reicher an Schwefel sind. Zu einer für das Schicksal des Jods organogener Schichten (s. u.) ganz wichtigen Überlegung regt die Tatsache an, daß eine stark schwefelhaltige, aus dem Gebiete des Reutlinger Ölschiefers austretende Quelle auch einen besonders hohen Jodgehalt aufweist. Siegwart (a. a. O.) hat ihn bereits quantitativ bestimmt und den gleichzeitigen Schwefel- und Jodreichtum verallgemeinert. Danach wäre es wünschenswert, daß die geologisch-chemischen Zusammenhänge aufgesucht werden, die ein Herauslösen des Jods unter Mitwirkung von Schwefelwasserstoff zur Folge haben.

7. *Über das Schicksal des Jods organogener Schichten.*

a) Jod in anderen Jura- und Triasformationen.

Der Gedanke liegt nun nahe, daß man in Gesteinen Jod in Abhängigkeit von ihrem Gehalt an organischer

Digitized by Google

Substanz antreffen müßte. Das ist nicht der Fall, wie die Untersuchung weiterer Schichten ergeben hat. Die Tab. 4 führt die Ergebnisse von Jodbestimmungen in verschiedenen Jura- und Triasschichten auf.

Tabelle 4.

Formation	mg J pro kg	Fundort
Weiß-Jura		
Zuckerkörniger Kalk ε	0,1	Schopfloch
Quaderkalk δ	0,85	Ochsenwang
„	1,55	Teck
Toniger Kalk γ	1,8	Rauber b. Oberlenn.
Wohlgeschicht. Kalke β, Hangendes	2,15	Bissingen
2 m über dem Liegenden	6,6	„
Grenzbank gegen α	5,6	„
Braun-Jura		
Tone, Sandstein-, Mergelschicht. i. β	< 0,03	Wasseralfingen
Eisenerzflöze im β	1,7—1,95	„ „ u. Kuchen
Schwarz-Jura		
Jurensismergel ζ	< 0,02	Mössingen
Posidonienschiefer ε, Hangendes	0,18	„
bis	2,0	„
Liegendes	1,6	„
Schichtmitte	0,11	Reutlingen
„	1,5	Holzmaden
oberste abbauwürd. Schicht	0,14	Komtagbr., Sondel-
Bruchsohle	0,55	„ fingen
Numismalismergel γ, Schichtmitte	1,3	Mössingen
Liegendes	1,2	„
Arietenkalk α	0,60	Vaihingen a. F.
Keuper		
Stubensandstein	< 0,02	Kaltenthal
Bunte Mergel	< 0,02	Stuttgart
Muschelkalk		
Trigonodusdolomit	etwa 0,03	Zuffenhausen
Hauptmuschelkalk, Hangendes	0,1	Mühlhausen a. N.
2 m über dem Liegenden	etwa 0,05	Münster a. N.

Es zeigt sich also, daß der Weiß-Jura-β, ein reiner weißer Kalk mit nur geringen Mengen organischer Sub-

Digitized by Google

stanz, dennoch das Vielfache an Jod enthält, wie der Ölschiefer mit seinen etwa 30 Proc. Bitumen. Beide, Ölschiefer und Jurakalk, sind offenbar unter Mitbeteiligung organischer, und also jodhaltiger Materie entstanden. Bei beiden zunächst die gleiche Jodmenge im Stoffwechsel angenommen, ist für den Verbleib des Jods in ihnen also nur das Schicksal dieses Elements bei und nach der Gesteinentstehung verantwortlich. Die anorganischen Jodverbindungen sind meist wasserlöslich, also extrahierbar bei Wasserzutritt. In organischer Bindung kann das Jod indes wasserunlöslich festgehalten werden. Nun hat uns die Untersuchung des Weiß-Jura-β-Kalks (Bissingen, Württb., 2 m über dem Liegenden) bei einem Gesamtjodgehalt von 6,6 mg im kg 91 Proc. organisch gebundenen Jods ergeben.

Sucht man dies ausschließlich in den Schalenausscheidungen der an der Entstehung der Schicht beteiligten Schalentiere, so kommt man zu einer befriedigenden Erklärung für das Schicksal des Jods: Der Jodgehalt der Weichteile ist, wie das auch v. Fellenberg ganz allgemein für verwesende jodhaltige organische Substanz ermittelt hat, nach Absterben der Tierwelt als elementares Jod in die Umgebung entwichen. Das in den Schalenhäuten jährlich ausgeschiedene organisch gebundene Jod aber hat sich, durch die dichte Umhüllung mit krystallinem kohlensaurem Kalk geschützt, der Mineralisierung zu anorganischem Jod und der Extraktion durch Wasser entziehen können.

Die Voraussetzung für diese Auffassung, daß in Muschelschalen wirklich beträchtliche Jodmengen vorkommen, war von früheren Bearbeitern bereits in Einzelbeobachtungen erwiesen und ist von uns an einem sehr umfangreichen Material ganz sichergestellt worden. Von den Ergebnissen unserer darauf gerichteten Untersuchungen seien nur die Analysen zweier Austernschalenproben und einer Süßwassermuschel hier mitgeteilt. Wir fanden darin 12,5, 16,2 und 19,0 mg J im Kilogramm.

Dieses Festhalten von Jod in den Schalenausscheidungen ist indes nicht die einzige Möglichkeit, mit der eine

Digitized by Google

geologische Schicht ihren Jodgehalt zum Teil durch lange Epochen der Erdgeschichte konservieren kann. Eine zweite haben wir bei der Untersuchung solcher Eisenerzablagerungen aufgefunden, die mit Juraschichten in Zusammenhang stehen. Wir müssen sie so deuten, daß bei der Verwesung der Weichteile von Meerestieren und -pflanzen freiwerdendes Jod oder auch Jodion aus wäßriger Lösung adsorptiv von sedimentbildenden Eisenverbindungen aufgenommen und so in späteren eisenschüssigen Ablagerungen wiederum festgelegt wurde. Anlaß zu dieser Auffassung, deren Möglichkeit auch schon v. Fellenberg diskutierte, gab uns das genauere Studium über das Jod in württembergischen Eisensandsteinschichten des braunen Jura und im Eisenerz von Amberg in Bayern.

b) Über das Jod des Eisensandsteins im Braun-Jura-β.

In seinem Jodgehalt von fast 2 mg im Kilogramm steht dieser Sandstein gegenüber den übrigen fast regelmäßig jodfreien Materialien dieser Art vereinzelt da. Seine Zusammensetzung:

Fe_2O_3	33	Proc.
SiO_2	27	„
CaO	1,3—1,5	„
Mn	1,5	„
Phosphorsäure	0,3—0,5	„
Organische Substanz	Spuren	
CO_2 und Konstitutionswasser		

zeigt, daß man weder in der organischen Substanz, die nur spurenweise, noch etwa in Schalenausscheidungen, also im kohlensauren Kalk, der nur zu 3 Proc. vorhanden ist, seinen Jodgehalt zu suchen hat. Dieser muß also, da die übrigen Sandsteine der betreffenden Formation sowohl eisenarm als auch jodfrei sind, mit dem Eisengehalt zusammenhängen.

Normalerweise kann man annehmen, daß bei der Mineralisierung einer organogenen Schicht das Jod als lösliches Jodid fortgeführt wird. Treten während dieses Vorganges bedeutende Einschlämmungen von Eisensalzen auf, so muß

Digitized by Google

die Frage nach einer Wechselwirkung zwischen Ferrieisen und Jodid erörtert werden, denn die gleichzeitige Anwesenheit von Kohlensäure könnte ein Medium schaffen, in dem die über Ferri-hydroxyd vorhandene sehr kleine Ferrionenkonzentration schon imstande ist, Jodid zu Jod zu oxydieren. Durch einen Laboratoriumsversuch haben wir uns überzeugt, daß die Möglichkeit einer solchen Einwirkung in der Tat vorhanden ist. Dazu haben wir völlig rein ausgewaschenes Ferri-hydroxyd, aus Eisenchlorid mit Sodalösung erhalten, mit einer verdünnten Kaliumjodidlösung angesetzt und 30 Stunden bei Zimmertemperatur Kohlendioxydgas eingeleitet. Wir konnten darauf in dem Eisenhydroxyd 0,1 mg Jod nachweisen, von uns als elementares Jod adsorptiv an das Hydroxyd gebunden, betrachtet. Da wir schließlich auch im natürlichen Eisensandstein elementares Jod finden konnten, so scheint uns diese von uns untersuchte Möglichkeit, wie sich das Schicksal des Jods organogener Schichten unter besonderen Umständen gestalten und Jod in deszendenten Schichten festgehalten werden kann, sehr wahrscheinlich gemacht.

c) Über das Vorkommen von Jod im Eisenerz des Frankenjura.

Etwas anders, im Grunde jedoch wesensgleich, scheinen die Verhältnisse im Eisenerzkörper von Amberg–Sulzbach–Auerbach zu liegen. Seine Entstehung bringt man in Zusammenhang mit einer Auslaugung des eisenhaltigen Dogger β.[1]) Daher mußte untersucht werden, ob diese Schicht Jod enthält. In solchem Falle könnte dann der Jodgehalt des in Rede stehenden Eisenerzkörpers als das Ergebnis einer zweiten, zusammen mit dem Eisen, erfolgten Verlagerung des Jods gedeutet werden. Den von uns gefundenen Jodgehalt in 4 Proben Dogger β und den darüberlagernden Malmschichten im Frankenjura zeigt die Tab. 5.

Man erkennt Jodgehalte, die zwar sämtlich noch über der Jodkonzentration in Urgebirgsgesteinen aber weit unter

[1]) Unveröff. Untersuchungen von Dr. Seemann, Stuttgart.

Digitized by Google

Tabelle 5.

Formation	mg J pro kg	Fundort
Dogger		
1. Personatensandstein, Dogger β . .	0,75	Moritzberg, östl. v. Nürnberg
2. Eisenoolithkalk, Dogger β	0,90	Moritzberg
3. Personatensandstein, Dogger β . .	0,23	nördl. v. Hetzlas, Aufstieg z. Leyerbg.
4. Dogger β	0,98	Hesselberg bei Wassertrüdingen
Malm		
1. Solenhofer Plattenkalk, Malm ζ . .	0,57	
2. Weißer Jura β	1,15	Hesselberg
3. Weißer Jura β, Werkkalk, „Bimammatusschichten“	0,77	Hartmannshof
4. Schwammkalk	1,53	Pommelsbrun, Zanklstein

den Werten liegen, die an anderen Stellen im Malm gefunden wurden, so von v. Fellenberg in den Effinger Schichten (5,4 mg im Kilogramm) und von uns im Weiß-Jura bei Bissingen (Württ.) (bis 6,6 mg im Kilogramm), so daß also eine solche Auslaugung sehr wohl möglich erscheint.

d) Der Jodgehalt der Quelle von Überkingen.

Der Jodgehalt gerade solcher in bezug auf das Jod sekundärer Ablagerungen muß sich naturgemäß auch im Wasser bemerkbar machen, das solchen Schichten entquillt, denn wir nehmen ja eine adsorptive, also verhältnismäßig lockere Bindung des Jods an im Gegensatz zu dem in Schalenausscheidungen chemisch und mechanisch sehr festgehaltenen Jod. Wir sind diesem Gedanken nachgegangen an dem Eisensauerbrunnen, der aus dem oben behandelten Eisensandstein im Braun-Jura-β entspringt, der Quelle von Überkingen unweit Kuchen (Württ.). Wir fanden 0,025 mg J im Liter Überkinger/Sauerwasser, eine Zahl, die etwa 20 mal größer ist als der Jodgehalt der von v. Fellenberg

Digitized by Google

erwähnten Quelle der kropffreien Gegend von La Chaux des Fonds.

8. Über den Jodgehalt der Gesteine.

Die von uns gefundenen Jodgehalte in Gesteinen aus dem Mesozoikum stimmen in der Größenordnung mit den von v. Fellenberg[1]) bei seinen Untersuchungen angetroffenen gut überein. Jedoch können wir uns nach den Ergebnissen unserer Arbeit seiner Anschauung nicht anschließen, daß der Jodgehalt der Gesteine unabhängig von der geologischen Formation sei (a. a. O. S. 157). Im Gegenteil werden wir zu dem Schluß geführt: *Der Jodgehalt eines Gesteins ist abhängig von dem Anteil, den jodhaltige Organismen an seiner Entstehung hatten und außerdem abhängig von seinen weiteren geologisch-chemischen Schicksalen.*

9. Zur Frage nach der Gewinnbarkeit des im Ölschiefer enthaltenen Jods.

Bei der Untersuchung der Württembergischen Ölschiefer haben wir uns auch die naheliegende Frage gestellt, ob bei der wachsenden industriellen Verarbeitung dieses Materials das in ihm vorhandene Jod etwa technisch gewonnen werden könne. Dazu haben wir das Schicksal dieses Elements bei der technischen Verarbeitung des Ölschiefers genauer untersucht.

Ein Teil des Schiefers wird zu Schwelgas und -Öl verschwelt, ein anderer, größerer, zur Erzeugung der dafür benötigten Wärme als Heizstoff verwendet. Die beim Verschwelen und beim Verbrennen bleibende Schieferschlacke und -asche ist dann Ausgangsmaterial für einen Schieferzement (Jurament). In Tab. 6 sind die Ergebnisse unserer Jodbestimmungen in den Verarbeitungsprodukten[2]) verzeichnet.

Betrachtet man zuerst den verschwelten Anteil des Schiefers, so zeigt sich, daß in der Schwelschlacke praktisch kein Jod zurückbleibt, ein Teil im Schwelwasser und ein anderer im Schwelöl festgehalten wird. Dieser würde bei der technischen Verbrennung des Ölschiefergases zu Heiz- oder Leuchtzwecken dann als Jod dampfförmig in die Luft entweichen. Nimmt man überschläglich an, daß 100 kg Schiefer

[1]) Bio. Z. 152, 154 (1924).

[2]) Da das Ölschieferverarbeitungsverfahren inzwischen abgeändert ist, könnte die Jodverteilung sich verschoben haben, was aber auf das Grundsätzliche unserer Ergebnisse keinesfalls von Einfluß sein würde.

Digitized by Google

Tabelle 6.

Verarbeitungsprodukt des Ölschiefers	mg J im kg
Schieferasche aus der Dampfkesselanlage . .	< 0,04
Schieferschlacke aus dem Schwelgasgenerator .	< 0,04
Rote Flugasche aus der Kesselanlage	< 0,04
Schwarze Flugasche aus der Kesselanlage . .	2,9 mg im Liter
Schwelwasser	1,6 „ „ „
Schwelöl	0,4 „ „ „

mit beispielsweise 100 mg Jod im kg 5 Proc. Öl und 5 Proc. Schwelwasser ergeben, so erhält man aus unseren Versuchen in der folgenden Zusammenstellung Aufschluß über den Verbleib des Jods bei der Verschwelung:

Im Schwelöl sind enthalten	2 Proc.,
Im Schwelwasser könnten erfaßt werden	8 „
Im Schwelgas entweichen	90 „
	100 Proc.

Der nicht verschwelte, sondern von vornherein verheizte Teil des Ölschiefers läßt sich aus unsern Analysen in gleicher Weise auf das Schicksal seines Jods hin studieren. Weder in der Asche, noch in der vollständig verbrannten (roten) Flugasche ist Jod. Verhältnismäßig viel Jod enthält die durch Ruß schwarze Flugasche. Auch Krafft (a. a. O.) hat dies für Ölschiefer- und Zementflugstaub solcher Fabriken, die Jurakalke verarbeiten, festgestellt und auch quantitative Bestimmungen mitgeteilt. Überschlägt man, daß auf 1 kg verarbeiteten Ölschiefers mit durchschnittlich 0,7 mg J im Kilogramm 15 g Ruß und Flugstaub anfallen (diese Zahl verdanken wir einer Zementfabrik, bei der restlose Abgasentstaubung durchgeführt ist), so läßt sich aus dem Jodgehalt der schwarzen Flugasche von 2,9 mg J im Kilogramm errechnen, daß 0,04 mg Jod auf 1 kg Ölschiefer = etwa 6 Proc. nur des gesamten Ölschieferjods festgehalten werden, der weitaus größte Anteil dagegen in die Luft geht, nämlich etwa 94 Proc. Im nächsten Abschnitt dieser Arbeit wird aus der Größenordnung dieser Zahl eine verallgemeinernde Schlußfolgerung hinsichtlich des Jods auch der anderen sämtlich jodhaltigen Brennstoffe gezogen. Hier dient sie zur Beantwortung der aufgeworfenen technischen Frage. Die Jodgewinnung aus Ruß und Flugstaub von Ölschiefer oder jodführenden Kalken bietet keine Aussicht auf Erfolg, denn von dem an sich schon kleinen Jodgehalt dieser Materialien würde man nur wenige Procente erfassen können. Auch ein Plan etwa, den sich verflüchtigenden Hauptteil des Jods in den Rauchgasen festzuhalten, ist nicht ernstlich diskutierbar, wie eine von uns ausgeführte Bestimmung des Jods im Abgas des

Digitized by Google

ehemaligen Ölschieferwerks in Mössingen lehrt. Wir fanden seinerzeit 0,8 mg Jod in 1 cbm. Das bedeutet, daß man vor der Aufgabe stände, Joddampf in der Größenordnung von einem Hunderttausendstel Volumprocent aus dem Rauchgas absorbieren zu müssen. Somit scheint dies von verschiedener, zum Teil wenig dazu berufener Seite angeregte und propagierte technische Problem wenig aussichtsreich zu sein.

10. Folgerungen für die Kropffrage.

Einige Beziehungen, die sich aus den Ergebnissen dieser Untersuchungen zur Jodkropffrage ergeben, sind kurz folgende: 1. Wenn nach dem Vorgange v. Fellenbergs[1]) für eine bestimmte Gegend zur Ermittlung eines Zusammenhangs zwischen Kropfhäufigkeit und Jodgehalt der Umwelt eine Jodbilanz aufgestellt wird, so werden die Posten Bodenjod und Wasserjod ohne Kenntnis der *Gesetzmäßigkeiten des geologisch-chemischen Verhaltens des Jods* nicht mit Sicherheit zu erfassen sein. Die oben dargestellten Zusammenhänge zwischen dem Jodgehalt von Jura- und Triasschichten und Eisenerzlagern und Quellwässern zeigen das. 2. Für die Aufstellung einer Jodbilanz muß noch ein weiterer Posten im Ansatz gebracht werden, der kurz als *Einfuhrjod* bezeichnet werden kann. Es erhellt das aus der Untersuchung über den Jodgehalt von Phosphoriten und Ölschiefern. Aus Naturphosphaten technisch gewonnene Kunstdünger können Jod enthalten und dies Jod dem Boden dauernd zuführen, und das bei der technischen Verarbeitung der Ölschiefer in die Luft entweichende Jod stellt einen anderen Teil Einfuhrjod dar. 3. Das in dieser Hinsicht für den Ölschiefer Geltende muß verallgemeinert werden für alle Brennstoffe, da sie sämtlich mehr oder weniger Jod enthalten, und insbesondere, bei dem Ausmaß der heutigen Kohleverfeuerung, für die Steinkohle. Die ungefähre Größenordnung des mit der Kohle eingeführten Jods zeigt für die größte deutsche Stadtsiedlung folgende Überschlagsrechnung:

---

[1]) Bio. Z. 152, 141 (1924).

Digitized by Google

Groß-Berlin verfeuerte 1912 7 Mill. t Kohlen.[1]) Im Gegensatz zum Ölschiefer entweicht aus der Kohle ein viel geringerer Anteil des in ihr enthaltenen Jods bei der Verbrennung in die Luft. Nach einer v. Fellenbergschen Bestimmung von 0,092 mg Jod in 1 kg Steinkohle[2]) und des in der Asche verbleibenden Jodanteils von 0,052 mg auf 1 kg Kohle würden damit in Groß-Berlin in einem Jahre 0,092 − 0,054 = 0,04 mg Jod auf 1 kg, in 7 Mill. t Kohle 280 kg Jod in die Luft gelangen. Nimmt man an, daß Groß-Berlin auf 7000 ha steht und denkt man sich einen flächengleichen Umkreis der Stadt, auf dem in 1 m Bodenhöhe sich dies Jod gleichmäßig in der Bodenluft verteilen würde, dann kämen auf 70 Mill. cbm 280 Mill. mg Jod = 4 mg Jod im Kubikmeter Luft als pro Jahr aus der Kohle eingeführt. Dieser Wert wäre das 10000fache einer ebenfalls von v. Fellenberg stammenden Zahl[3]) für den Jodgehalt der Luft in Bern mit 0,0004 mg J in 1 cbm.

4. Da allein schon aus diesem Teil des Einfuhrjods Abweichungen zwischen dem Jodhaushalt der Städte und größeren Ortschaften und demjenigen kleiner Landgemeinden und Einzelsiedlungen vorauszusehen sind, so wird der Wunsch geweckt nach einer möglichst umfassenden Statistik über die *Beziehung zwischen Kropfhäufigkeit und Siedlungsdichte* bzw. Kohlefeuerungsstellen. Dem Befund größerer Jodmengen in Großstädten begegnet man bei Chatin, der 12mal mehr Jod in der Luft von Paris fand als v. Fellenberg in der von Bern, und auch in den Arbeiten dieses Forschers, z. B. wenn er feststellt[4]), daß er eine innerhalb der Stadt gewonnene Algenprobe und auch das Aarewasser jodreicher fand als oberhalb der Stadt. Eine Tabelle, in der er die grundsätzlich wichtige Feststellung einer starken Jodanreicherung in Algen niederlegt, läßt das erkennen. Tab. 7 ist ein Abschnitt (Algen), der als Tab. 8 in v. Fellenbergs Arbeit gegebenen Übersicht: „Jodgehalte von Flechten und Algen, auf lufttrockne Substanz berechnet".

---

[1]) Ost, Lehrb. der chem. Technologie 14 Aufl., 19 (1925).
[2]) Bio. Z. 139, 437 (1923).
[3]) Ebenda S. 421.
[4]) Bio. Z. 152, 169 (1924).

Digitized by Google

Tabelle 7.

	Unterlage	γ J im kg
9. Einzellige Alge, Protococcus viridis (?)[1] Dählhölzli, Bern	Buchenstamm	2420
10. Dieselbe Alge, von anderem Buchenstamm	0,5—0,8 m über d. Boden	1560
11. Dieselbe Alge, von demselben Baum wie 10	1,7—2,1 m über d. Boden	980
12. Spirogyra, 9. März, frisch gewachsen Bern	Weiher	340
13. Vaucheria Bern, Nähe Eisenbahnbrücke, 11. März	Aare	3440
14. Alge von moosartigem Habitus, oberhalb Bern, 11. März	Aare	7300
15. Dieselbe Alge, Nähe Eisenbahnbrücke, Bern	Aare	8350

v. Fellenberg sagt zu diesen Zahlen:

„Diese Werte gehören zu den höchsten, die bei pflanzlichen Produkten gefunden werden, abgesehen von den Meerespflanzen. Sie können bei Landpflanzen nur erreicht werden, wenn diese sehr langsam wachsen und somit viel Zeit haben, um Jod aufzunehmen."

Im Sinne des hier Vorgetragenen wären die hohen Jodwerte vielleicht eher so zu deuten, daß hier das Einfuhrjod aus Stadt- und Bahnstrangnähe hauptsächlich ausschlaggebend gewesen ist.

Über einige Beispiele von induzierten Fällungen;

von *W. Böttger* und *K. Druschke.*

(Eingelaufen am 15. Januar 1927.)

Es ist eine dem experimentellen Chemiker sehr wohl bekannte Erfahrung, daß der Ablauf eines Vorgangs, der unter gegebenen Bedingungen hinsichtlich der Temperatur und der Konzentrationen der in Betracht kommenden

[1] Fragezeichen im Original.

Digitized by Google

Stoffe nicht stattfindet, herbeigeführt werden kann, wenn ein weiterer Stoff zugegen ist, der mit dem als Reagens in Frage kommenden Stoffe eine Umsetzung erfährt. Man spricht in diesen Fällen von chemischer Induktion. Allein wenn mit der bloßen Feststellung, ob in einem gegebenen Falle Induktion eintritt oder nicht, auch dem Bedürfnis nach Ordnung (Systematik) Genüge getan ist, so ist doch die Art und Weise der Wirkung noch durchaus nicht aufgeklärt. Wie verwickelt die Verhältnisse im einzelnen liegen, ergibt sich aus der sehr beachtenswerten Monographie von A. Skrabal[1]) über „Die induzierten Reaktionen". In dieser ist besonders auch von Fällen die Rede, in denen bei der *Ausfällung* eines Bestandteils zum Zweck der quantitativen Bestimmung Verwicklungen dadurch entstehen, daß ein anderer Bestandteil zu einem Teile mit gefällt wird, der unter den obwaltenden Bedingungen mit dem Reagens nicht reagiert, wenn der zu bestimmende Bestandteil nicht zugegen ist.

Während im Laufe der verflossenen Jahrzehnte einige Fälle von Induktionen in *homogenen* Systemen ziemlich weitgehende Aufklärung gefunden haben, wozu der Anstoß besonders durch die auf dem Gebiet der homogenen Katalyse gewonnenen Einsichten gegeben worden ist, herrscht über die „induzierten Fällungen" noch ziemliche Unklarheit. Die dadurch bedingten Nachteile kommen vorwiegend in der analytischen Chemie zur Geltung. Und man hat sich entsprechend der in der analytischen Chemie vorherrschenden Zielsetzung, eine vorliegende Schwierigkeit in praktischer Hinsicht zu meistern, wobei der Klarstellung der Gründe für eine störende Erscheinung weniger Beachtung geschenkt wird, in der Regel darauf beschränkt, festzustellen, in welcher Hinsicht die Umstände abzuändern sind, um die Induktion zu vermeiden.

Dies hat uns den Anlaß gegeben, einige derartige

---

[1]) A. Skrabal, Die induzierten Reaktionen, ihre Geschichte und Theorie, 36 S. Sammlung chemischer und chemisch-technischer Vorträge, 13 (1908).

Digitized by Google

Fälle eingehender zu studieren, nämlich das *Mitausfallen von Eisensulfid mit Kupfersulfid* in saurer Lösung, die *Beeinflussung der Fällung des Zinks als Sulfid durch Kupfersulfid* und besonders eingehend *das Verhalten einer gemischten Fällung von Cadmium- und Quecksilbersulfid.* Ein solches „Mischsulfid" zeigt insofern eine Abweichung im Verhalten anderer Kombinationen von Sulfiden der gleichen Art, als das Cadmiumsulfid dem Niederschlag bekanntlich durch Kochen mit Salpetersäure nicht vollständig entzogen werden kann, wie andererseits — und darin kommt die Induktion zur Geltung — der Fall eintritt, daß Cadmium als Sulfid mit ausfällt, wenn Quecksilber mit Schwefelwasserstoff zur Abscheidung gebracht wird und zwar bei einer Konzentration an Säure, bei welcher Cadmiumsulfid allein nicht ausfällt.

Über die dabei gewonnenen Ergebnisse, über die auf der Tagung des Vereins deutscher Chemiker in Nürnberg[1]) ein kurzes Referat erstattet worden ist, soll hier unter Zurückstellung der analytischen Seite der Frage — darüber wird an anderer Stelle eine Mitteilung erscheinen — etwas eingehender berichtet werden.

Zuvor mag noch darauf hingewiesen werden, daß man bei Fällungsvorgängen noch in einem anderen Sinne von Induktion spricht. Oftmals ist es nämlich nicht ein anderer Stoff, der die Induktion bewirkt, sondern man beobachtet auch in solchen Fällen eine Vorbereitung — Induktion — der Ausfällung, wenn ein anderer Stoff nicht mit ausfällt. In diesen Fällen tritt die in Frage kommende Abscheidung mit Verzögerung auf, obwohl der für das Eintreten einer Fällung zunächst maßgebende Umstand, nämlich eine be-

[1]) Z. f. angew. Ch. 38, 80 (1925). Bei dieser Gelegenheit hat sich ergeben, daß auch die Herren O. Ruff und Br. Hirsch sich mit „Studien über fraktionierte Fällungen" von Sulfiden beschäftigen [Z. a. u. allg. Ch. **146**, 388 (1925); **150**, 84 (1925) und **151**, 81 (1926)]. Es ist unter uns vereinbart worden, daß der hier im Vordergrunde stehende Fall CdS–HgS uns zur weiteren Bearbeitung vorbehalten bleibt. Da unsere Versuche noch nicht abgeschlossen sind, sehen wir von einer Stellungnahme zu etwaigen Abweichungen zwischen den von Herrn Ruff und uns vertretenen Auffassungen ab.

Digitized by Google

stimmte Übersättigung, viel früher erreicht worden ist, als die Abscheidung bemerkbar wird, und diese spielt sich dann, wenn einmal eine Trübung eingetreten ist, mit viel größerer Geschwindigkeit weiter ab. In dieser Hinsicht bieten z. B. die an der Technischen Hochschule in München auf Anregung und unter Leitung von Dr. Karl Daniel über die Fällung und Trennung der verschiedenen Kationen mittels Schwefelwasserstoffs ausgeführten Untersuchungen reiches Material. Besonders auffällig sind die in der Dissertation von A. Scharrer[1]) niedergelegten Beobachtungen über die Fällung von Zinn-(IV)-Sulfid.

Wenn man hier eine Brücke zu der anderen Art von Induktion in klassifikatorischer Beziehung schlagen will, könnte dies so geschehen, daß in einem derartigen Falle als induzierender Stoff derjenige angesehen wird, dessen Umsetzung induziert wird. Ein derartiges Verhalten würde also einem Falle von Autokatalyse an die Seite zu stellen sein.

I. Eisen- und Kupfersulfid.

Auf diesen Fall war der eine von uns durch häufiger vorkommende Fehlansagen bei qualitativen Analysen gelenkt worden. Es kam ziemlich häufig der Fall vor, daß Wismut angegeben wurde, wenn in dem Material gleichzeitig Kupfer- und Eisensalze enthalten waren. Es wurde zunächst an Verunreinigung eines der Präparate mit Wismut gedacht, bis sich herausstellte, daß die für Wismuthydroxyd gehaltene Fällung rötlich gelb aussah. Die Prüfung ergab, daß der Niederschlag nicht Wismuthydroxyd, wohl aber Eisenhydroxyd war.

Die Frage war, wie das Eisen in den Niederschlag gelangt. Es ergab sich, daß die Erscheinung mit Regelmäßigkeit auftrat und dies gab den Anlaß zu den weiteren Versuchen. Dabei wurde von reinsten Präparaten ausgegangen. Der Schwefelwasserstoff wurde durch zwei-

[1]) A. Scharrer, Über das Verhalten salzsaurer Antimon- und Zinnlösungen gegen H_2S und die quantitative Trennung der beiden Metalle. Dissertation, München 1911.

Digitized by Google

maliges Waschen gereinigt und vor dem Einleiten in die Lösungen durch ein mit reiner Watte beschicktes Glasrohr filtriert, um mitgerissene Flüssigkeitströpfchen zurückzuhalten. Es ergab sich zunächst, daß die Erscheinung nicht auftrat, wenn nur Kupfersulfatlösung verwendet wurde. Dagegen konnte regelmäßig in dem durch Schwefelwasserstoff erhaltenen und gründlich ausgewaschenen Niederschlage Eisen nachgewiesen werden, wenn Kupfersulfid aus einer gleichzeitig Eisen und Kupfersalz enthaltenden und mit Säure versetzten Lösung gefällt wurde. Dies war natürlich erst recht der Fall, wenn die Fällung aus neutraler Lösung vorgenommen wurde. Es machte auch nichts aus, ob bei Zimmertemperatur oder bei höherer Temperatur gefällt wurde. Bei 80° sind die Eisenmengen sogar etwas größer. Die Menge des mitausgefallenen Eisens beläuft sich auf etwa 1 mg, wenn aus einer je 100 mg Eisen- und Kupferion in 100 ccm enthaltenden Lösung das letztere gefällt wird. Sie ist etwas größer, wenn die Menge des Kupfers im Verhältnis zum Eisen in der Lösung größer ist, als im umgekehrten Falle.

Mit Bezug auf den Einfluß der Säure ist festgestellt worden, daß es gleichgültig ist, ob mit 2 n-Salz-, Salpeter- oder Schwefelsäure angesäuert wird. Der Einfluß der Konzentration der Säure ist nur für Salpetersäure näher untersucht worden. Es zeigt sich, daß bis zu 1 n-Salpetersäure eine kaum merkbare Verminderung der mitausfallenden Menge eintritt. Deutlicher bemerkbar wird der Einfluß erst, wenn die Lösung an Salpetersäure 2 n. ist. Selbst aus einer an Salpetersäure 3 n-Lösung fällt Eisensulfid, allerdings nur in einer Menge von etwa 0,3 mg mit aus und erst bei 4 n-Salpetersäure unterbleibt das Mitausfallen von Eisensulfid.

Eigenartig ist auch das Verhalten eines derartigen Niederschlags bei der Behandlung mit verdünnter Salzsäure. Wenn das Auswaschen statt mit destilliertem Wasser mit verdünnter heißer Salzsäure ausgeführt wurde, waren immer noch größere Mengen Eisen im Niederschlag enthalten, wie sich aus der folgenden Zusammenstellung ergibt.

Digitized by Google

Es kamen 5 Portionen Salzsäure zu je 10 ccm zur Anwendung. Jedes Filtrat wurde getrennt aufgefangen, daraus der Schwefelwasserstoff vertrieben und nach Erhitzen mit Salpetersäure wurde mittels Kaliumrhodanid auf Eisen geprüft.

Konz. der HCl	1.	2.	3.	4.	5. Filtr.	mg Fe im Rest
0,5	schwach	—	—	—	—	3,8
1,0	deutlich	schwach	—	—	—	3,3
2,0	deutlich	deutlich	schwach	—	—	2,7
3	stark	deutlich	deutlich	schwach	—	1,2

Die Niederschläge waren aus einer an Salpetersäure nur 0,5 n-Lösung gefällt worden, um einen Niederschlag mit einem etwas höheren Eisengehalt (3—4 mg) zu erhalten. Es bleibt also beim Auswaschen des Niederschlags mit heißer Salzsäure eine verhältnismäßig große Menge Eisensulfid im Niederschlag. Erst wenn eine Salzsäure von solcher Stärke verwendet wird, daß beträchtliche Mengen von Kupfersulfid gelöst werden, findet ein deutliches Absinken des Eisengehalts statt.

Es ist auch ohne Einfluß, ob die Fällung mit Schwefelwasserstoffwasser ausgeführt wird. Um festzustellen, ob ein Einfluß der Fällungs- (Flockungs-) Geschwindigkeit bemerkbar sei, wurden Versuche mit einem Zusatz von 1 Proc. Gelatine bzw. 1 g Ammoniumchlorid bzw. 0,01 g Neufuchsin auf 100 ccm gemacht. In den beiden letzteren Fällen erfolgt die Ausflockung naturgemäß rascher als bei Zugabe von Gelatine. Ein deutlicher Unterschied in den Eisenmengen konnte jedoch nicht festgestellt werden.

Mit Bezug auf die Frage, ob und wieweit es sich um eine spezifische Wirkung des Kupfersulfids handelt, ist festgestellt worden, daß auch mit den Sulfiden der anderen Kationen der zweiten Gruppe ein Mitausfallen von Eisensulfid stattfindet. Wenn die Fällung ohne Zusatz von Säure vorgenommen wird, sind die mitausfallenden Eisenmengen zum Teil sogar erheblich größer, besonders bei Bleisulfid. Jedoch besteht der Unterschied, daß bereits durch eine so kleine Konzentration von Säure wie 0,2 n. das Mitausfallen von Eisensulfid vollständig verhindert werden kann. Bei Gegenwart von Quecksilber- bzw. Zinn-(IV)-salzen, findet auch in neutraler Lösung ein Mitausfallen von Eisensulfid nicht statt. Es liegt danach so, daß das Mitausfallen des Eisensulfids bei höherer Konzentration

Digitized by Google

von Säure ohne Zweifel auf eine spezifische Wirkung des Kupfersulfids zurückzuführen ist.

2. Zink–Kupfer–Sulfid.

Die ersten Beobachtungen über diesen Fall sind von R. Grundmann[1]) schon vor ziemlich langer Zeit gemacht worden. Da die näheren Umstände, unter denen die Erscheinung der Induktion in diesem Falle zur Geltung kommt, aus den vorliegenden Angaben nicht zu ersehen sind, ist auch dieser Fall systematisch untersucht worden.

Die Fällung von Zink als Sulfid in Abwesenheit von Kupfersalzen aus einer an Säure hinreichend verdünnten Lösung erfolgt bekanntlich in so weitgehendem Maße, daß eine quantitative Trennung von den verwandten Kationen (Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan) ausgeführt werden kann.

Konz. d. H_2SO_4		
0,05	n	ZnS fällt nach 5 Minuten aus
0,125	„	„ „ „ 7 „ „
0,25	„	„ „ „ 14 „ „
0,50	„	„ „ „ 40 „ „
0,55	„	„ „ nicht mehr aus
0,60	„	„ „ „ „ „
0,65	„	„ „ „ „ „
0,70	„	„ „ „ „ „

Um die Frage zu beantworten, ob die Fällbarkeit des Zinks durch die Gegenwart von Kupfersalzen beeinflußt wird, sind zunächst Versuche über den Einfluß von Säure auf die Fällbarkeit des Zinks als Sulfid ausgeführt worden. Die vorstehende Tabelle gibt darüber Aufschluß. Man ersieht daraus, daß die Fällung des Zinks bei steigender Säurekonzentration mit wachsender Verzögerung einsetzt und daß sie auch bei längerem Warten ganz ausbleibt, wenn die Lösung an Schwefelsäure 0,55—0,6 n. ist, bei einem Gehalt von 0,2 g Zink auf 100 ccm. Nach Grundmann trat bei einem Gehalt von 4 ccm HCl (d 1,1) auf 114 ccm Gesamtvolumen, was einer Normalität von etwa

[1]) R. Grundmann, J. pr. Ch. **73**, 241 (1858).

Digitized by Google

0,22 entspricht, auch nach 9 Stunden eine Fällung nicht ein, wenn in diesem Volumen 0,7475 g Zinksulfat enthalten waren.

Wird aber aus einer Lösung, die je 200 mg Zink und Kupfer enthält und an Schwefelsäure 0,6 n. ist, das Kupferion durch $1^1/_2$ stündiges Einleiten von Schwefelwasserstoff gefällt, so fallen beträchtliche Mengen von Zinksulfid mit aus.

Zur Ermittlung der Menge des Zinks wurde der Sulfidniederschlag nach gründlichem Auswaschen in verdünnter Salpetersäure unter Erwärmen gelöst, die Nitrate durch Eindampfen und Abrauchen mit Schwefelsäure in Sulfate verwandelt, aus der Lösung das Kupfer nach Foerster elektrolytisch abgeschieden und aus der abgeheberten Flüssigkeit das Zink mittels Natriumcarbonat abgeschieden und als Oxyd gewogen. Bei je drei Parallelversuchen unter Fällung mit Schwefelwasserstoff bei Zimmertemperatur bzw. 100° wurden folgende Mengen in Procenten von der gesamten anfänglich in Lösung befindlichen Menge im Sulfidniederschlage gefunden:

Bei Zimmertemperatur	5,17	5,14	5,17 Proc.	
„	100°	21,95	22,25	22,09 „

Es sind also recht beträchtliche Mengen von Zink, die zusammen mit Kupfersulfid ausfallen, und zwar unter Umständen, unter denen Zink allein nicht gefällt wird.

Dabei hat die Dauer des Stehens bzw. Schüttelns der Lösung mit dem Niederschlage vor dem Filtrieren einen recht beträchtlichen Einfluß. Und zwar tritt diese Wirkung besonders bei höherer Temperatur in Erscheinung, wie aus der folgenden Zusammenstellung zu erkennen ist. Dazu ist zu bemerken, daß das Schütteln bei höherer Temperatur mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden ist. Es sind dabei größere Schwankungen in der Temperatur nicht zu vermeiden. Von Zeit zu Zeit wurde das Schütteln unterbrochen und die Lösung wieder auf 100° gebracht. Wird in der gleichen Weise ohne Zusatz von Kupfersulfid verfahren, so wird eine Abscheidung von Zinksulfid nicht bemerkt. Dagegen fielen recht beträchtliche Mengen von Zinksulfid aus, wenn in eine an Schwefelsäure 0,6 n-Lösung von 200 mg Zink auf 100 ccm, die mit Schwefelwasserstoff gesättigt worden ist, vorher gefälltes Kupfersulfid ein-

Digitized by Google

Temp.	Dauer des		g ZnO	g Zn	Procent
	Stehens	Schüttelns			
Z. T.	1	—	0,0248	0,0199	9,95
100°	1	—	0,0842	0,0676	33,8
Z. T.	—	1	0,1009	0,0809	40,5
100°	—	1	0,1878	0,1509	75,5
Z. T.	4	—	0,0418	0,0336	16,8
100°	4	—	0,1160	0,0932	46,6
Z. T.	—	4	0,1126	0,0905	45,2
100°	—	4	0,1904	0,1530	76,5
Z. T.	8	—	0,0942	0,0756	37,8
100°	8	—	0,1352	0,1086	54,3
Z. T.	—	8	0,1248	0,1003	50,0
100°	—	8	0,1926	0,1548	77,4

getragen und die Lösung längere Zeit damit geschüttelt wurde. Nach folgenden Zeiten in Stunden waren die danebenstehenden Mengen von Zink in Procenten der gesamten vorhandenen Menge auf diese Weise zur Abscheidung gebracht werden:

Nach	1	Stunde	4,8 Proc.
„	2	Stunden	17,8 „
„	4	„	34 „
„	6	„	46,7 „
„	10	„	67,8 „
„	20	„	83,7 „
„	24	„	88,8 „
„	48	„	92,6 „
„	72	„	94,3 „

Über das Verhalten einer in der vorher beschriebenen Weise hergestellten Zink–Kupfersulfidfällung gegenüber Säuren ist zu bemerken, daß durch 1stündiges Schütteln eines mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschenen Niederschlags mit 1 n-Salzsäure die gesamte Menge des Zinksulfids in Lösung ging. Dementsprechend ergab sich, daß Kupfersulfid frei von Zink ausfiel, wenn die Fällung bei einer höheren Konzentration an Schwefelsäure (1 n. oder darüber) vorgenommen wurde. Ebenso unterblieb die Ausfällung von Zinksulfid beim Eintragen und Schütteln

Digitized by Google

einer mit Schwefelwasserstoff gesättigten und an Schwefelsäure 1 n-Lösung von 200 mg Zink auf 100 ccm mit Kupfersulfid.

Über die Fällbarkeit der Sulfide des Mangans und Nickels in Gegenwart von Kupfer ist festgestellt worden, daß ein erheblicher Unterschied im Vergleich mit den vorliegenden Erfahrungen beim Zinksulfid besteht, insofern als nur aus einer anfänglich neutralen Lösung nachweisbare Mengen von Mangan bzw. Nickel mit Kupfersulfid ausfielen.

3. Cadmium–Quecksilbersulfid.

Bei diesem Paar ist schon vor geraumer Zeit festgestellt worden, daß eine aus einer gleichzeitig Cadmium- und Quecksilbersalz enthaltenden Lösung gewonnene Fällung insofern eine Besonderheit in ihrem Verhalten zeigt, als ein Herauslösen des Cadmiumsulfids durch Kochen mit verdünnter Salpetersäure nur unvollständig gelingt, während dies bei anderen Paaren, z. B. Quecksilber- und Kupfer- bzw. Wismutsulfid, nach den zuerst von G. v. Rath[1]) herrührenden Beobachtungen ohne Schwierigkeit vor sich geht.

In Ergänzung zu diesen Beobachtungen ist von K. Polstorff und K. Bülow[2]) festgestellt worden, daß Quecksilbersulfid einem durch Fällung erzeugten „Mischsulfid" durch Digerieren mit Kaliumsulfid und Kalilauge nicht vollständig entzogen werden kann. Ferner ist nach den Angaben von Th. Rosenbladt[3]) eine völlige Trennung von Quecksilber und Cadmiumsulfid mittels Kaliumthiocarbonats nicht ausführbar. Endlich ist nach Versuchen von Manchot, Graßl und Schneeberger[4]) eine viel größere Konzentration von Salzsäure als zur Verhinderung der Fällung von Cadmiumsulfid aus einer nur Cadmiumsulfat enthaltenden Lösung erforderlich, wenn gleichzeitig Quecksilberchlorid darin enthalten ist.

Dieser sehr ausgesprochene Fall ist besonders eingehend untersucht worden, weil zu erwarten stand, daß es gelingen dürfte, über die für das Auftreten der Induktion

[1]) G. v. Rath, Pogg. Ann. 96, 322 (1855).

[2]) J. K. Polstorff u. K. Bülow, Arch. Pharm. 229, 292 (1891).

[3]) Th. Rosenbladt, Z. a. Ch. 26, 15 (1887).

[4]) W. Manchot, Graßl u. Schneeberger, Z. a. Ch. 67, 177 (1925/26).

Digitized by Google

maßgebenden Umstände in diesem Falle und damit ev. auch in anderen Aufschluß zu gewinnen.

Um dem Leser das Verhalten eines Cadmiumquecksilber-„Mischsulfids" gegenüber Salpetersäure vor Augen zu führen, sollen hier die Protokolle zweier Parallelversuche angeführt werden:

Angewandtes Cd = 0,2420 g
„ Hg = 0,2562 „

Angewandtes Cd = 0,2284 g
„ Hg = 0,2168 „

Kochen mit 2 n-HNO_3	Gelöstes Cd		Gelöstes Cd	
	in g	in Proc.	in g	in Proc.
1. Mal	0,1658	68,5	0,1571	68,8
2. „	0,0032	1,35	0,0026	1,16
3. „	0,0008	0,32	0,0004	0,14
4. „	Spur	—	Spur	—
im Rest:	0,0716	29,62	0,0675	29,59
zusammen:	0,2414	99,81	0,2276	99,73

Es zeigt sich, daß auch nach mehrmaligem Kochen (30 Minuten) mit 2 n-Salpetersäure beträchtliche Mengen von Cadmiumsulfid nicht in Lösung gegangen sind. Der restliche Gehalt wurde in der Weise ermittelt, daß der Rückstand in Königswasser gelöst, die Lösung zur Verflüchtigung des Quecksilbers mit Schwefelsäure eingedampft und abgeraucht, und schließlich das zurückbleibende Cadmium als Sulfat bestimmt wurde. Wenn Salpetersäure von höherer Konzentration oder Salzsäure verwendet wird, weichen zwar die Mengen des Cadmiumsulfids, die der Auflösung entgehen, ziemlich beträchtlich von den angegebenen Werten ab, aber immer läßt sich feststellen, daß eine nicht unbeträchtliche Menge von Cadmiumsulfid nicht gelöst wird.

Da es sich nach den vorausgeschickten Beobachtungen ohne Zweifel um eine ganz spezifische wechselseitige Wirkung handelt und da in der auf S. 321 erwähnten Arbeit von Grundmann Andeutungen dafür zu finden sind, daß auch bei dem Paar Cadmium–Zinksulfid Induktion stattfindet, mußte erwogen werden, ob dies mit den abnormen Disso-

Digitized by Google

ziationsverhältnissen der Halogene dieser drei Elemente in Verbindung zu bringen wäre. Man konnte daran denken, daß in einer Lösung, die gleichzeitig Quecksilber- und Cadmiumchlorid enthält, neben den einfachen auch Komplex-Moleküle etwa von der Zusammensetzung $Cd(HgCl_4)$ in merklicher Menge enthalten sind. Wenn man dies annimmt, und weiter, daß die Umsetzung mit Schwefelwasserstoff nicht ausschließlich zwischen den Ionen stattfindet, dann wäre das Verhalten des „Mischsulfids" zu verstehen. Um über das Vorhandensein von komplexen Molekülen in einer Lösung, die gleichzeitig Cadmium- und Quecksilberchlorid enthält, Aufschluß zu gewinnen, sind Gefrierpunktsbestimmungen nach der Beckmannschen Methode gemacht worden. Es gelangten folgende Lösungen zur Untersuchung:

a) eine Lösung von 5,463 g $HgCl_2$ in 100 g Wasser,
b) eine Lösung von 3,687 g $CdCl_2$ in 100 g Wasser,
c) die Lösung unter a mit der gleichen Menge Wasser verdünnt,
d) die Lösung von b mit der gleichen Menge Wasser verdünnt,
e) eine Mischung von gleichen Mengen der Lösungen unter a und b.

Die Ergebnisse sind die folgenden: Unter I stehen die beobachteten Erniedrigungen, unter II die daraus abgeleiteten molekularen Erniedrigungen.

	I	II
bei a	0,274°	1,362°
„ c	0,190	1,886
„ b	0,740	3,740
„ d	0,390	3,878
„ e	0,468	—

Demgegenüber ist die Summe von c und d = 0,580. Die Werte der molekularen Erniedrigungen schließen sich (bis auf den für die konzentriertere Lösung von Quecksilberchlorid) den in der Literatur (Landolt-Börnstein)[1]) angegebenen Werten ziemlich gut an. Da der Wert für die konz. Lösung von Quecksilberchlorid wiederholt bestimmt worden ist, kann er als richtig angesehen werden. (Zur Kontrolle wurde auch eine Reihe von Versuchen mit

[1]) 5. Aufl. S. 1438 u. 1445.

Digitized by Google

Natriumchlorid ausgeführt, die mit den sehr genau bekannten Werten anderer Autoren sehr gut übereinstimmten.)

Aus den Ergebnissen kann geschlossen werden, daß eine konz. Lösung von Quecksilberchlorid nicht unerhebliche Mengen von komplexen Molekülen enthält. Dies gilt um so mehr, als ein kleiner Teil des Salzes auch dissoziiert ist. Für die verdünnte Lösung ist die gefundene molekulare Erniedrigung 1,886 sehr nahe der theoretischen: es würden sich also in diesem Falle die Wirkungen der Dissoziation und Komplexbildung aufheben.

Aus dem für die Mischung von $CdCl_2 + HgCl_2$ angegebenen Wert, der kleiner ist als die Summe von c und d (0,580), kann nur geschlossen werden, daß in merklichem, aber nicht größerem Betrage Bildung von komplexen Molekülen stattfinden muß.

Da die weitere experimentelle Verfolgung dieser Frage mit großen Schwierigkeiten verbunden ist, ist versucht worden, die experimentelle Basis für die Aufklärung der Verhältnisse durch Verfolgung des Einflusses von Stoffen, welche auf die Komplexbildung sicher nicht ohne Wirkung sind, auf die Entstehung des „Mischsulfids" zu erweitern. Es hat sich dabei ergeben, daß zwar Unterschiede im Verhalten der erhaltenen Niederschläge gegenüber der Salpetersäure festgestellt werden konnten, wenn die Fällung unter Zusatz verschiedener Stoffe, nämlich von Ammoniak bzw. Kaliumcyanid vorgenommen wurde. Auch das Fällen der einzelnen Salze mit Natriumcarbonat und das Vermischen der erhaltenen Fällungen, wobei die Niederschläge vor dem Zusammengeben das eine Mal abfiltriert und ausgewaschen worden waren, das andere Mal nicht, bedingte keinen wesentlichen Unterschied im Verhalten.

Ferner zeigte sich auch kein Einfluß, wenn zum Fällen nicht Schwefelwasserstoff als Gas oder in Gestalt der wäßrigen Lösung angewendet wurde, vielmehr Schwefelwasserstoff innerhalb der Lösung in kleiner Konzentration durch Eintragen von Zinksulfid in kleinen Anteilen entwickelt wurde.

Von besonderem Gewicht ist endlich der Versuch, der kürzlich von Herrn cand. chem. Wilhelm Ahrens, der das

Digitized by Google

Problem weiter bearbeitet, ausgeführt worden ist. Wenn es nämlich zur Bildung eines komplexen Sulfids käme infolge des Vorhandenseins von komplexen Molekülen in der Lösung vor dem Fällen, dann müßte erwartet werden, daß ein aus einer Lösung der Nitrate erhaltener Niederschlag ein deutlich verschiedenes Verhalten zeigen würde. Denn bei Nitraten sind bekanntlich hinsichtlich der Dissoziation viel geringere Abweichungen vom normalen Verhalten und daher auch nicht die Bildung von komplexen Molekülen sowohl in den Lösungen der einzelnen Stoffe, wie in einer Lösung, die beide Nitrate enthält, zu erwarten. Der Versuch hat ergeben, daß auch in diesem Falle ein „Mischsulfid" entsteht, das sich in seinem Verhalten hinsichtlich der Herauslösbarkeit des Cadmiumsulfids nicht wesentlich von einem aus der Lösung der Chloride gefällten Niederschlage unterscheidet. Es ist daher der Schluß berechtigt, daß zweifellos noch ein anderer Umstand, und zwar vorwiegend als maßgebende Vorbedingung für die Entstehung des „Mischsulfids" in Frage kommen muß.

Es ist deshalb noch der Frage näher getreten worden, ob sich bei der röntgenographischen Untersuchung nach der Methode von Debye-Scherrer eines durch Fällen gewonnenen „Mischsulfids" bzw. einer durch Verreiben der einzelnen Sulfide hergestellten Mischung Unterschiede nachweisen lassen. Die Versuche sind im hiesigen Mineralogischen Institut ausgeführt worden unter freundlicher Beratung durch den Direktor desselben, Herrn Geheimrat Rinne und mit Unterstützung durch Herrn Dr. Hentschel. Beiden Herren möchten wir auch an dieser Stelle unseren verbindlichsten Dank aussprechen. Es sind zunächst die Spektren der reinen Sulfide aufgenommen worden, um die für diese charakteristischen Linien festzustellen. Wie durch röntgenographische Untersuchungen von W. Lehmann[1]) gezeigt worden ist, ist das durch Fällen mit H_2S erhaltene Sulfid identisch mit der kubischen Modifikation, die als Metacinnabarit in der Natur auftritt. Die verschiedenen

[1]) W. M. Lehmann, Z. Kr. 60, 399 (1924).

Digitized by Google

Zustände des Cadmiumsulfids, das rote, wie es durch Fällen aus saurer Lösung erhalten wird, und das aus schwach saurer oder neutraler Lösung entstehende gelbe Sulfid ergeben die gleichen Diagramme, so daß es für die vorzunehmenden Vergleiche ohne Belang war, welches Sulfid bei der Fällung mit Schwefelwasserstoff erhalten wurde. Die unter Verwendung der reinsten verfügbaren Präparate erhaltenen Sulfide wurden sorgfältig gewaschen und bei 100° getrocknet.

Die charakteristische Röntgenstrahlung war die der K_α- und K_β-Strahlung von Molybdän. Die Zuordnung der β-Linien zu den entsprechenden α-Linien bot keine Schwierigkeit. Die Aufnahme erfolgte mit einer Lilienfeldröhre bei einer Belichtungszeit von 3 Stunden.

Es sind „Mischsulfide" und die entsprechenden Mischungen in verschiedenen Molekularverhältnissen untersucht worden, nämlich:

25 Mol.-Proc. HgS und 75 Mol.-Proc. CdS
75 „ „ „ „ 25 „ „ „
50 „ „ „ „ 50 „ „ „

und ferner ein „Mischsulfid", das so gewonnen worden war, daß von einer Lösung der Chloride im Verhältnis 2 Cd : 1 Hg bei der gemeinsamen Fällung ausgegangen wurde. Durch aufeinanderfolgende Behandlung mit Alkalisulfid und Salpetersäure bleibt ein „Mischsulfid" übrig, das besonders reich an dem etwaigen komplexen Sulfid sein müßte.

Der Vergleich der verschiedenen und besonders der drei letzten Diagramme, läßt keinen Unterschied erkennen. Es fehlen in den Spektren jegliche Andeutungen, durch welche die Annahme eines neuen Stoffs in dem durch Fällung erhaltenen „Mischsulfid" nahegelegt würde.

Im Hinblick auf dieses völlig negative Ergebnis soll von der Wiedergabe der Tabellen, Photogramme und aller sonstigen Einzelheiten, die in der Dissertation des einen von uns (D.) niedergelegt wurden, an dieser Stelle abgesehen werden, zumal die Veröffentlichung an anderer Stelle geplant ist.

Die experimentellen Befunde führen zu der Annahme, daß bei der Bildung der Sulfidkrystalle gesetzmäßige Verwachsung in statu nascendi stattfindet. Bezüglich des Einflusses dieses Umstands auf das chemische Verhalten ist zu erwarten, daß er um so stärker zur Geltung kommen wird, je höher der Dispersitätsgrad der Sulfide, je größer die

Digitized by Google

Oberfläche im Verhältnis zur Menge ist. Denn die Verwachsung bedingt nur Singularitäten im Verhalten in molekularen Schichten an den unmittelbaren Verwachsungsebenen. Der selbständige Charakter der beiden verwachsenden Krystallarten bleibt in einem gewissen durch die Gitterkonstanten gegebenen Abstande von der Verwachsungsebene vollkommen bestehen.

Verwachsungen dieser Art zwischen ungleichartigen Krystallen sind in der Natur nicht selten. Bei O. Mügge[1]) findet man 70 verschiedene Mineralverwachsungen, unter denen Verwachsungen zwischen Sulfiden verschiedener Metalle wie auch zwischen verschiedenen Oxyden stark vertreten sind.

Die Bedingungen für das Stattfinden gesetzmäßiger Verwachsung verschiedenartiger Krystalle sind noch nicht bekannt. Zweifellos muß aber zum mindesten in der Gitterstruktur der Verwachsungsebenen der beiden Krystallarten eine nahe Ähnlichkeit bestehen, so daß ein Ausgleich der in den Grenzflächen zur Wirkung kommenden chemischen Kräfte stattfinden kann. Die Ähnlichkeit wird darin ihren Ausdruck finden, daß einerseits den beiden Verwachsungsebenen nahezu gleiche Gitterkonstanten zukommen, andererseits die Atomlagerung in den beiden Grenzebenen von gleicher Natur ist. Ersteres läßt sich aus den gedeuteten Diagrammen der beiden reinen Sulfide nachweisen. Ebenso läßt sich zeigen, daß gewisse Flächen krystallographisch in sehr enger Beziehung stehen.

Infolge der geringen Abweichungen des hexagonalen Cadmiumsulfids vom regulären System sind die in Frage kommenden Flächen nicht gleichwertig. Für den Fall vollkommener Übereinstimmung, wie es der Fall sein würde, wenn Cadmiumsulfid regulär krystallisierte, käme die Möglichkeit der isomorphen Mischkrystallbildung in Frage, wenn außerdem die von H. G. Grimm[2]) als Vorbedingung der Mischkrystallbildung hervorgehobenen Eigenschaften der

[1]) O. Mügge, Die regelmäßigen Verwachsungen von Mineralien verschiedener Art (N. Jahrb. f. Miner., Geol. u. Petrogr., Beilage 16, 335—475 (1903).

[2]) H. G. Grimm, Neuartige Mischkrystalle. Z. El. Ch. 30, 467 (1924).

Digitized by Google

Ionen vorhanden sind. Es erscheint naheliegend, daß die krystallchemischen Kräfte, die zwischen zwei krystallographisch gleichartigen Substanzen Mischkrystallbildung bedingen, bei geringer krystallographischer Verschiedenheit die Ursache zur Bildung gesetzmäßiger Verwachsung sein können. Man könnte danach gesetzmäßige Verwachsung vielleicht als Vorstufe isomorpher Mischung ansehen. Durch diese Auffassung, die wir im wesentlichen den obengenannten Herren verdanken, erfahren die abweichenden chemischen Eigenschaften eines „Mischsulfids" von Cadmium–Quecksilber eine einleuchtende Deutung. Auch für das Zink–Kupfersulfid lassen die oben beschriebenen Erscheinungen und der Umstand, daß nach Mügge Verwachsungen zwischen Kupferkies und Zinkblende bekannt sind, eine ähnliche Deutung wenigstens hinsichtlich der Bildung berechtigt erscheinen. Daß in diesem Falle ein völliges Herauslösen des Zinksulfids durch Salzsäure stattfindet, hängt vielleicht damit zusammen, daß Salzsäure beide Sulfide zu stark angreift, so daß die geringen zwischen den Verwachsungsebenen bestehenden Kräfte dadurch überwunden werden. Es erscheint nicht ausgeschlossen, daß sich auch hinsichtlich der Trennbarkeit durch Säuren ein dem Paar CdS—HgS näher kommendes Verhalten wird feststellen lassen, wenn eine Säure verwendet wird, die zwar auf das leicht zersetzbare Zinksulfid einwirkt, nicht aber auf das schwer angreifbare Kupfersulfid.

Ebenso ist es fraglich, ob es zulässig ist, auch den Fall CuS—FeS in dieser Weise zu deuten. Die darüber vorliegenden Erfahrungen müssen sowohl nach der chemischen Seite, wie durch röntgenographische Untersuchungen ergänzt werden. Dazu bedürfte es zunächst der Darstellung von „Mischsulfiden" aus diesen Komponenten mit einem größeren Gehalt an Eisensulfid, die unter Bedingungen gelingen könnte, unter denen größere Mengen Eisensulfid ausfallen würden.

Ob die hier vertretene Auffassung sich wird aufrecht erhalten lassen, wird erst durch weitere Untersuchungen, die bereits in Bearbeitung sind, entschieden werden können.

Digitized by Google

Über ein Destillationsverfahren zur Abtrennung des Antimons von den Alkalien und über die Bestimmung sehr kleiner Mengen Antimon;

von *Gerhart Jander* und *Wilhelm Brüll.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus der anorganischen Abteilung des allgemeinen chemischen Universitätslaboratoriums zu Göttingen.]

(Der Redaktion zugegangen am 27. Dezember 1926.)

1. Die Antimon-Alkalitrennung durch Destillation im Salzsäuregasstrom.

Gelegentlich einer Untersuchung über die Antimonsäuren und die Alkaliantimonate[1]) stellte sich die Notwendigkeit ein, möglichst schnell und dabei doch äußerst exakt Antimon und die Alkalien voneinander zu trennen und die Einzelbestandteile zu bestimmen. Gewöhnlich geschieht die fragliche Trennung auf nassem Wege: man fällt in der salzsauren Auflösung des Alkaliantimonates mittels Schwefelwasserstoff das Antimon als Sulfid[2]) und bestimmt den Alkaligehalt der Verbindung in der üblichen Weise durch Eindampfen des Filtrates unter Zusatz von Schwefelsäure. Sowohl die Behandlung des Antimontrisulfidniederschlages bis zur Wägung, als auch die Überführung des Alkalis im Filtrat in neutrales Alkalisulfat sind recht zeitraubend und umständlich. Die sonst bei derartigen Analysen mitunter angewandte Methode[3]) des Abrauchens der Verbindung mit Chlorammonium, um das Antimon als Trichlorid zu verflüchtigen, ist wenig befriedigend. Sie versagt zudem bei manchen Salzen.

---

[1]) Z. a. Ch. **158**, 321 (1926).

[2]) Henz, Z. a. Ch. **37**, 18 (1903).

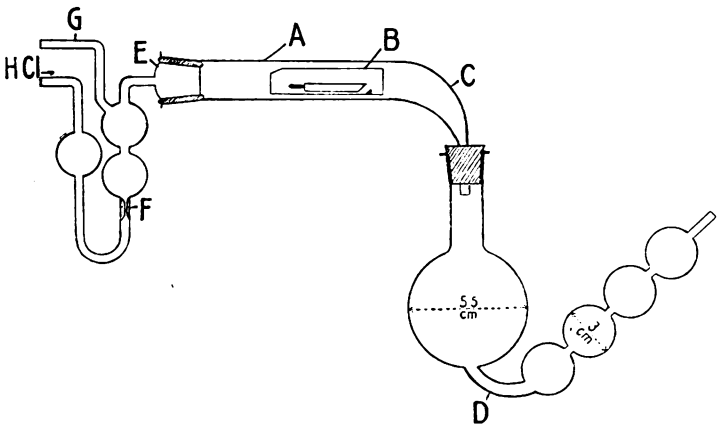
[3]) G. Rose, Pogg. Ann. **73**, 582 (1848). — v. Knorre u. Olschewsky, Ber. **18**, 2353 (1885); **20**, 3043 (1887).

Digitized by Google

Aus diesen Gründen wurde die im folgenden beschriebene Methode zur Anwendung gebracht. Das Verfahren beruht darauf, daß beim Erhitzen von Alkali–Antimonverbindungen im Salzsäuregasstrom das Antimon sich in Form von Trichlorid oder Pentachlorid verflüchtigt und reines Alkalichlorid zurückbleibt. Dieses kann direkt gewogen werden; das Antimon, in einer geeigneten Vorlage aufgefangen, wird titriert.

Eine geeignete Versuchsapparatur ist in der untenstehenden Figur skizziert.

Das Salzsäuregas wurde einem mit Chlorammonium und reinster konzentrierter Schwefelsäure gefüllten Kippschen Apparat entnommen. Das aus Jenaer Geräteglas hergestellte Rohr *A* enthält in einem Schutzrohr *B* ein Schiffchen aus Porzellan, in welches die Analysensubstanz hineingewogen wird. Das Schutzrohr *B* wird zweckmäßig



vorne mit einer kleinen Einbuchtung versehen, damit es bequem herein- und herausgeschoben werden kann, und weiter hinten mit zwei kleinen Buckeln, damit bei kleinen Erschütterungen oder bei einer nach unten geneigten Lage der Apparatur das Schiffchen nicht aus dem Schutzrohr *B* herausgleitet. Es empfiehlt sich nämlich, dem Destillationsrohr *A* nicht eine ganz horizontale, sondern etwas geneigte Lage zu geben. Die Biegung bei *C* muß so sein, daß etwa gebildete Tröpfchen möglichst in die Kugelvorlage abfließen. Die erste große Kugel der Vorlage darf nicht zu klein sein. Ihr halber Rauminhalt muß die gesamte Flüssigkeit der Vorlage fassen können. Bei einem gelegentlich eintretenden Zurücksteigen der Vorlageflüssigkeit darf nichts in das Reaktionsrohr *A* hineingelangen. Aus demselben Grunde

Digitized by Google

ist auch ein zu geringer Rohrquerschnitt bei *D* zu vermeiden. Aber die Verwendung zu groß dimensionierter Vorlagen ist wenig empfehlenswert. Die Vorlage wird mit Wasser gefüllt, welches durch den Salzsäuregasstrom bald in hinreichend konzentrierte Chlorwasserstoffsäure übergeführt werden muß — etwa 3 normal —, sonst bleibt das später überdestillierende fünfwertige Antimon nicht in Lösung. Andererseits muß man aber nachher, wenn das zuvor reduzierte Antimon wieder oxydimetrisch titriert wird, auf 1—6 Proc. Salzsäuregehalt verdünnen. Bei einer zu groß gewählten Vorlage würde man also unnötig große Flüssigkeitsvolumina erhalten. Das schwach konische Rohrstück *E* ist entweder eingeschliffen oder mittels eines übergezogenen Stückes Gummischlauch in das Destillationsrohr *A* eingepaßt. Das vorhergehende kleine Dreikugelsystem dient einmal dazu, die Stärke des Gasstromes zu erkennen und etwa mitgerissene Schwefelsäureteilchen zurückzuhalten. Die Rohrwandung ist bei *F* zur Capillare verdickt. Durch den Ansatz *G* wird es ermöglicht, nach Beendigung der Trennung das noch in der Apparatur befindliche Salzsäuregas durch trockne Luft zu verdrängen. Die kleine Kugel über *F* wird zu etwa $^1/_3$ mit konz. reiner Salzsäure gefüllt.

Zur Trennung läßt man die Apparatur sich mit Chlorwasserstoffgas füllen und erwärmt langsam. Hält die Analysensubstanz ihr Wasser fest, so empfiehlt es sich, vor dem Anstellen des Salzsäuregasstromes das Rohr mit der Substanz zu erwärmen. Es tritt sonst leicht Verflüssigung des Schiffcheninhaltes ein, wodurch ein äußerst vorsichtiges Abdestillieren des Antimons erforderlich wird. Gasstrom und Erwärmung sind naturgemäß so zu leiten, daß kein Destillat in den vorderen, dem Kippschen Apparat zugekehrten Teil des Destillationsrohres *A* gelangt, andererseits aber auch alles Übergehende durch die Vorlageflüssigkeit absorbiert wird. Hohe Temperatur ist zur quantitativen Abtrennung des Antimons von den Alkalien nicht erforderlich. Man erhitzt mit einem Reihenbrenner zuletzt so, daß die Flammen das Rohr noch nicht berühren. Bei Verwendung von etwa 0,3 g Analysensubstanz mit ungefähr 70 Proc. Antimonpentoxydgehalt dauert die Trennung nach diesem Verfahren kaum länger als $^1/_2$ Stunde.

Es ist mitgeteilt worden, daß zu wasserhaltige Substanzen, welche ihr Wasser zähe zurückhalten, erst etwas entwässert werden sollen. Gleichwohl aber gelingt die Abtrennung besser bei Gegenwart geringer Mengen Wasser. Völlig wasserfreie Substanzen reagieren nur träge. Ihre Zersetzung jedoch gelingt ohne weiteres, wenn man sie vorher im Schiffchen mit konz. Chlorwasserstoffsäure schwach befeuchtet. Die nachfolgende tabellarische Übersicht zeigt die mit dem beschriebenen Verfahren zu erzielende Übereinstimmung der Analysenresultate.

Digitized by Google

Einwage an Analysensubstanz in mg	130,0	161,4	92,6	83,3
Erhalten wurden mg KCl	40,0	49,7	28,3	25,5
Procente an K_2O	19,43	19,45	19,31	19,36
Einwage an Analysensubstanz in mg	322,9	299,0	204,9	239,9
Erhalten wurden mg NaCl	76,3	70,8	48,6	56,9
Procente an Na_2O . . .	12,52	12,53	12,56	12,56

Bei diesen Analysen einiger Alkaliorthoantimonate[1]) überzeugten wir uns natürlich davon, daß erstens kein Alkalichlorid mit dem Antimonchlorid in die Vorlage hinüber gegangen war, daß ferner kein Antimon in irgendeiner Verbindungsform im Schiffchen beim Alkalichlorid zurückgeblieben war, und daß nach diesem schnell durchführbaren Analysenverfahren Resultate erhalten werden, welche mit denen anderer Analysengänge z. B. mit dem eingangs erwähnten übereinstimmen.[2])

II. Die maßanalytische Bestimmung sehr kleiner Mengen von dreiwertigem Antimon mittels Kaliumbromat.

Die Bestimmung des Antimons in der Vorlage wurde nach dem von Györy[3]) vorgeschlagenen Verfahren durchgeführt. Es beruht darauf, daß das zuvor zur dreiwertigen Stufe reduzierte Antimon in salzsaurer Lösung mittels Kaliumbromat zu fünfwertigem oxydiert wird. Anfangs- und Endzustand der Reaktion werden durch folgendes Schema wiedergegeben:

$$BrO_3^- + 6H^+ + 3Sb^{+++} = 3Sb^{+++++} + Br^- + 6H_2O.$$

Das Ende der Oxydation wird entweder mit Hilfe von Methylorange, welches durch überschüssiges Bromat sofort entfärbt wird, oder potentiometrisch erkannt. Die Zuver-

[1]) Vgl. Z. a. Ch. 158, 321 (1926).

[2]) Näheres ist zu ersehen aus der Dissertation von W. Brüll, Über die Sauerstoffsäuren des fünfwertigen Antimons und ihre Alkalisalze. Göttingen 1926.

[3]) Z. analyt. Ch. 32, 415 (1893).

Digitized by Google

lässigkeit dieser Methode scheint hinreichend gesichert[1]), so daß zur Praxis des Verfahrens — wenigstens was die Titrationen von Lösungen der üblichen Konzentrationen anbelangt — kaum noch etwas hinzuzufügen ist.

In der bereits erwähnten Arbeit über die Antimonsäuren und die Alkaliantimonate jedoch hatten wir die Diffusionskoeffizienten von Antimonatanionen in teilweise außerordentlich verdünnten Lösungen zu bestimmen. Dabei zeigte es sich, daß das Verfahren von Györy benutzt werden kann, daß aber einige Punkte besondere Beachtung erfordern. Die große Empfindlichkeit des Helianthins gegen Spuren von Kaliumbromat in salzsaurer Lösung gestattet nämlich noch gut die Verwendung von oxydimetrisch 0,005 n-Kaliumbromatlösungen als Meßflüssigkeit. Etwa 3 mg Antimon lassen sich mit den üblichen Hilfsmitteln (gewöhnliche Bürette usw.) bei einiger Übung bis auf etwa 2—1 Promille genau bestimmen. Die geeignetste Temperatur der Lösung bei der Titration ist ungefähr 80° C. Als Unterlage hat sich ein mit konz. Salzsäure gereinigtes Stück einer weißen Marmorplatte ausgezeichnet bewährt. Von einer 0,2-proc. Methylorangelösung entspricht 1 Tropfen (= 0,04 ccm) etwa 0,01 ccm der oxydimetrisch 0,005 n-Kaliumbromatlöung. Ist nach beendeter Oxydation des dreiwertigen Antimons Entfärbung des Indicators eingetreten, so setzt man noch 1 Tropfen Helianthinlösung hinzu, wird auch dieser noch entfärbt, dann noch einen usw. Man kann so den Reagensverbrauch bis auf etwa 0,01 ccm festlegen. Der Salzsäuregehalt der zu titrierenden antimonhaltigen Flüssigkeit muß 1—6 Proc. betragen. Entsteht beim Titrieren eine Trübung von Antimonsäure, so läßt sie sich durch Zusatz einiger Körnchen Kaliumtartrat in wenigen Sekunden zum Verschwinden bringen, ohne daß dadurch das Ergebnis bemerkbar beeinflußt wurde. Größere Mengen von Neutralsalzen scheinen störend zu wirken; ein Zusatz von Schwefelsäure bis zu 10 Proc. ließ keinen schädlichen Einfluß erkennen. Organische Verunreinigungen wie Staub, kleine Teilchen von Korkstopfen und dergleichen mehr lassen sich durch Oxydation mit etwas überschüssigem Kaliumbromat unschädlich machen. Man muß dann freilich vor der Titration das Antimon nochmals reduzieren.

Die Reduktion des fünfwertigen Antimons zu dreiwertigem vor der Titration wird gewöhnlich durch schweflige Säure vorgenommen, deren Überschuß verkocht wird. Bei der Titration sehr verdünnter Lösungen aber ist schweflige Säure nicht ganz zuverlässig, ebensowenig käufliche Sulfite. Beide geben zu Fehlern Anlaß, offenbar durch den Gehalt an nicht flüchtigen, reduzierend wirkenden Schwefelverbindungen. Dagegen hat sich selbstbereitetes Kaliumpyrosulfit gut bewährt. Es wurde erhalten durch Einleiten von Schwefeldioxyd in

[1]) Vgl. z. B. Zintl u. Wartenberg, B. 56, 475 (1923).

Digitized by Google

heiße, 50-proc. Pottaschelösung bis zur Sättigung. Nach dem Erkalten wurde das weiße Salz filtriert, mit zunächst 40-proc., später stärkerem Methylalkohol gewaschen und auf dem Wasserbade getrocknet. Es wurde stets in frisch bereiteter, etwa 3-proc. Lösung verwendet; oxydimetrisch ist sie ungefähr 0,5 n. Die Reduktion des fünfwertigen Antimons durch diese Kaliumpyrosulfitlösung wurde bewirkt, indem das Fünffache der theoretisch notwendigen Menge hinzugesetzt wurde und die Mischung 2—3 Stunden auf dem Wasserbade verweilte.

Zur Vertreibung der letzten Reste des überschüssigen Reduktionsmittels verfährt man vorteilhafterweise so, daß man den Stand der Flüssigkeit im Erlenmeyerkölbchen außen markiert, eine abgemessene Menge Wasser hinzufügt und diese wieder unter gleichzeitigem Durchleiten von Kohlendioxydgas über klein gestellter Flamme abdestilliert. Die notwendige Menge läßt sich übrigens durch einen Blindversuch leicht feststellen. Bei 30—50 ccm Analysenlösung und Verwendung von 2,5 ccm der oben erwähnten Sulfitlösung genügten weniger als 10 ccm Wasser. Zum Durchleiten des Kohlendioxydes bedienten wir uns eines dickwandigen Capillarrohres, welches an dem einen, gerade abgeschnittenen Ende mit einer feinen Rinne versehen war. Dieses Ende wurde beim Abdestillieren auf den Boden des Kölbchens aufgesetzt. So erzielten wir ein ruhiges, rasches Abdampfen bei einem minimalen Verbrauch an Kohlendioxydgas in Gestalt allerkleinster Bläschen. Die entweichenden Gase lassen sich auf einen Gehalt an Schwefeldioxyd hin dadurch prüfen, daß man sie eine eben sichtbar gefärbte Kaliumpermanganatlösung durchstreichen läßt. Jedoch hat diese Methode mitunter Fehlresultate veranlaßt.

Mangelhafte Eignung des Reduktionsmittels, die Anwesenheit organischer Stoffe und ungeeignete Säurekonzentration geben sich durch Unschärfe des Umschlages der Indicatorfarbe zu erkennen.

Nur ein Beispiel möge das Mitgeteilte illustrieren. Von reinem, selbst bereitetem Antimontrioxyd wurden 346,4 mg unter Zugabe von 10 ccm konz. Chlorwasserstoffsäure zu 100,3 ccm Flüssigkeit gelöst. Davon wurden 19,9 ccm abpipettiert — d. h. 68,7 mg Sb_2O_3 — und mit 0,05 n-Kaliumbromatlösung titriert. Der Verbrauch betrug 18,78 ccm, entsprechend 68,5 mg Sb_2O_3. Weitere 19,9 ccm wurden auf 200 ccm verdünnt. 19,9 ccm dieser Lösung verbrauchten 18,68 ccm 0,005 n-Kaliumbromatlösung. Statt 6,84 mg Sb_2O_3 wurden also gefunden 6,81 mg Sb_2O_3. Nach dem nochmaligen Reduzieren der zuletzt titrierten Probe ergab sich ein Verbrauch von 18,66 ccm oxydimetrisch 0,005 n-Kaliumbromatlösung. Man sieht, daß die geringen Abweichungen völlig in den Grenzen der Meßgenauigkeit beim Titrieren mit gewöhnlichen Mitteln liegen. Weitere Beispiele sind die zahlreichen Titrationen, welche auf den Seiten 335 und 337 der zitierten Abhandlung über die Antimonsäuren und die Alkaliantimonate angegeben sind. Unter Beobachtung der mitgeteilten Gesichtspunkte wird sich wahrscheinlich auch ein genaues Arbeiten mit noch verdünnteren Lösungen ermöglichen lassen.

Digitized by Google

Über das Gleichgewicht von Blei, Cadmium und ihren Chloriden im Schmelzfluß;

von *Richard Lorenz.*

Mit 1 Figur im Text.

[Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Frankfurt a. M.]

(Eingelaufen am 8. Januar 1927.)

In den letzten Jahren sind in meinem Laboratorium in Gemeinschaft mit Prof. Fraenkel von verschiedenen Mitarbeitern eine Reihe von Gleichgewichten von Systemen äußerster Kondensation (Konzentration) mit Erfolg gemessen worden, und zwar handelt es sich um die Gleichgewichte von geschmolzenen Salzen mit ihren geschmolzenen Metallen.

Bei diesen Reaktionen vermischen sich die beiden Salze im Schmelzfluß ineinander, ebenso die beiden Metalle. Metalle und Salze bilden dann zwei Phasen, über der flüssigen Metallphase lagert die flüssige Salzphase.

Die Eigenart solcher Reaktionen besteht darin, daß, wenn beispielsweise Cd mit $PbCl_2$ im Sinne der Gleichung $Cd + PbCl_2 \rightleftharpoons CdCl_2 + Pb$ reagiert, sich das gebildete Blei mit dem reagierenden Cadmium mischt und ebenso das gebildete Cadmiumchlorid mit dem Bleichlorid, daß also die entstehenden Stoffe im Augenblick ihrer Bildung von den reagierenden Stoffen verdünnt werden. Im Gegensatz dazu stehen die Reaktionen vom Typus der Daniellketten, z. B. $Zn + CuSO_4 = ZnSO_4 + Cu$, wo sowohl das entstehende Kupfer wie das verschwindende Zink in reinem Zustande bleiben.

Es ist daher begreiflich, daß die Reaktionen zwischen Metallen und Salzen im Schmelzfluß nicht nur von theoretischem Interesse sind, ihr Studium bildet auch den Schlüssel zur Lösung des vielleicht ältesten Problems der praktischen Chemie und Metallurgie, nämlich der Frage des Zusammenhanges zwischen Metall und Schlacke.

Digitized by Google

Da bei den Reaktionen zwischen Metallen und Salzen im Schmelzflusse von einem neutralen, unbeteiligten Lösungsmittel im allgemeinen nicht die Rede ist, vielmehr nur reine Stoffe und deren Mischungen vorkommen, war die Gültigkeit des Massenwirkungsgesetzes in der üblichen Form

$$\underset{C_1}{Cd} + \underset{C_2}{PbCl_2} \rightleftharpoons \underset{C_3}{CdCl_2} + \underset{C_4}{Pb}$$

$$\frac{C_1 C_2}{C_3 C_4} = \text{konst.}$$

von vornherein schon nicht zu erwarten, denn dieses Gesetz ist ja, wie die Thermodynamik zeigt, an die Gültigkeit der idealen Gasgleichung gebunden. Daß diese bei so kondensierten Systemen, wie dies geschmolzene Salze und Metalle sind, praktisch entweder versagen muß oder, selbst wenn sie die Ergebnisse der Beobachtung einigermaßen wiederzugeben imstande wäre, trotzdem nicht angewandt werden kann, ist vollkommen klar. Es war daher erforderlich, diesen Gegenstand auch theoretisch zu behandeln. Dies führte zur Ableitung eines neuen Massenwirkungsgesetzes für kondensierte Systeme, dessen Gültigkeit auch dann bleibt, wenn dieselben in mehrphasigem Zustande vorhanden sind. Dies gelingt[1]) durch eine richtige Anwendung der Lehre vom thermodynamischen Potential auf solche Fälle. Das neue Massenwirkungsgesetz hat die Gestalt

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = K e^{u} \quad . \tag{1}$$

Hierin ist K die Konstante des neuen Massenwirkungsgesetzes. Außerlich anscheinend derjenigen des alten ähnlich, keineswegs jedoch identisch mit ihr. x, $(1-x)$, y, $(1-y)$ bedeuten die Molenbrüche der reagierenden und entstehehenden Stoffe, und weiter ist

$$u = \frac{\alpha}{R\,T} \frac{x^2 - \frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+r\,x)^2} - \frac{\alpha'}{R\,T} \frac{y^2 - \frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'\,y)^2} \quad . \tag{2}$$

[1]) Richard Lorenz, Z. a. Ch. **138**, 285 (1925); Z. El. Ch. **30**, 371 (1924). Eine ausführliche thermodynamische Ableitung haben J. J. van Laar u. Richard Lorenz, Z. a. Ch. **145**, 239 (1925) gegeben.

Digitized by Google

Dieser Ausdruck sieht auf den ersten Blick etwas kompliziert aus, die Erfahrung lehrt aber, daß er sehr einfach ist und man sich leicht an ihn gewöhnt. Es sind in ihm α, α', r, r' Konstanten, auf deren Natur hier nicht näher eingegangen werden soll. Nur sei erwähnt, daß sich α und α' auf die a- und b-Funktionen[1]) der van der Waalsschen Zustandsgleichung bezieht, r und r' aber ausschließlich auf die b-Funktionen. Diese letzteren Konstanten sind aus den Dichten der reinen Stoffe bei den Temperaturen des Gleichgewichts ohne weiteres berechenbar. Da nun dann nur noch die Konstanten α, α' und K übrigbleiben, so stellt das neue Massenwirkungsgesetz (Gleichung 1) eine Gleichung mit nur drei unbekannten Konstanten dar, wovon außerdem eine, nämlich K, dem früheren Gesetz analog ist. Die drei Konstanten können aus je drei Beobachtungen berechnet werden. Dabei umfaßt diese neue Gleichung dann restlos die ganzen Beobachtungsreihen solcher Gleichgewichte durch alle Konzentrationen hindurch.

Die neue Formel ist mit sehr zufriedenstellenden Resultaten bei den Systemen

$$Cd + PbCl_2 \rightleftharpoons CdCl_2 + Pb$$ [2])

und

$$Pb + SnCl_2 \rightleftharpoons PbCl_2 + Sn$$ [3])

geprüft worden. Auch die durch Herrn P. Wolff durchgeführte Untersuchung des den Ring dieser beiden Systeme schließenden Systems

$$Sn + CdCl_2 \rightleftharpoons SnCl_2 + Cd$$

lieferte eine weitere Bestätigung des neuen Gesetzes, wie im folgenden dargelegt wird.

Das System $Sn + CdCl_2 \rightleftharpoons SnCl_2 + Cd$.

Die Schmelz- und Siedepunkte in C^0 der Reaktionsstoffe sind

---

[1]) Es ist hier ausdrücklich „Funktionen“ gesagt.

[2]) Lorenz, Fraenkel u. Silberstein, Z. a. Ch. **131** (1923), 247.

[3]) Lorenz, Fraenkel, u. Ganz, Z. a. Ch. **153** (1926), 281.

Digitized by Google

	Cd	Sn	$CdCl_2$	$SnCl_2$
Schmelzp. . . .	321°	232°	565°	240°
Siedep. . . .	770°	2270°	964°	604°

wonach bei 600° C stets das ganze System aus zwei geschmolzenen Phasen besteht, ohne daß der Siedepunkt eines der Stoffe erreicht wird. Diese Temperatur wurde als sehr geeignete Versuchstemperatur gewählt.

Nach den Schmelzdiagrammen der beiden Systeme Cd–Sn[1]) und $CdCl_2$–$SnCl_2$[2]) sind die beiden Metalle bzw. Salze im Schmelzfluß völlig mischbar, also homogen und scheiden beim Erstarren keine Verbindungen aus, so daß wohl in der Schmelze auch keine Verbindungen anzunehmen sind. Da der Temperatureinfluß nach den früheren Arbeiten als sehr gering vorauszusehen war, wurde er nicht untersucht.

Einstellung, Fixierung und Analyse des Gleichgewichts.

Die Einstellung des Gleichgewichts wurde mit der auch in den früheren Arbeiten benutzten Schüttelapparatur vorgenommen. Die Versuchsanordnung wurde nur in zwei Punkten verbessert:

1. Da es unmöglich war, die sehr hygroskopischen Salze völlig wasserfrei in das Versuchsröhrchen einzufüllen, wurde dieses nicht wie bei den früheren Versuchen beiderseitig zugeschmolzen, sondern zur Vermeidung des Überdruckes durch überhitzten Wasserdampf an einem Ende zu einer sehr feinen starkwandigen Capillare ausgezogen, durch die der sich bildende Wasserdampf während des Schüttelns entweichen konnte, ohne daß von der Schmelze etwas verloren ging.

2. Die Fixierung des Gleichgewichtszustandes im Schmelzfluß wurde nicht wie früher durch Anspritzen mit Wasser vorgenommen, sondern durch schnelles Herumbewegen des senkrecht gehaltenen Röhrchens in einer Porzellanschale voll Tetrachlorkohlenstoff. Da die Salze in Tetrachlorkohlenstoff unlöslich sind, war auch beim Platzen des Röhrchens sein Inhalt noch analysierbar.

Zur Analyse der Metall- und Salzphase war die schnellste und auch sicherste Methode die titrimetrische Bestimmung des Sn bzw. $SnCl_2$ mit $FeCl_3$ nach der Gleichung

$$Sn^{\cdot\cdot} + 2Fe^{\cdot\cdot\cdot} = Sn^{\cdot\cdot\cdot\cdot} + 2Fe^{\cdot\cdot}$$

[1]) A. W. Kapp, Diss. Königsberg 1901.

[2]) Sandonnini u. Scarpa, nach Landolt-Börnstein: Physikalisch-chemische Tabellen 1923.

Digitized by Google

nach O. Meister.[1]) Die Werte für Cd bzw. $CdCl_2$ ergeben sich aus der Differenz.

Gegenseitige Abhängigkeit der Phasen im Gleichgewicht.

Nach den Versuchen von Tab. I ist der Endzustand der Reaktion unabhängig vom Mengenverhältnis der einzelnen Phasen. M/S bedeutet die Anzahl der Grammatome der Metallphase zur Anzahl der Grammole der Salzphase.

Tabelle I.

Versuch Nr.	M/S	Mol-% $CdCl_2$	Atom-% Sn
31	2,75	98,18	84,05
54	0,117	98,50	84,55
55	1,50	98,70	84,05
51	1,17	98,21	83,85

Nach den Versuchen von Tab. II ist derselbe Endzustand der Reaktion von beiden Seiten erreichbar.

Tabelle II.

Versuch Nr.	$Cd + SnCl_2$		Versuch Nr.	$Sn + CdCl_2$	
	Atom-% Sn	Mol-% $CdCl_2$		Atom-% Sn	Mol-% $CdCl_2$
54	84,55	98,50	51	83,85	98,21
49	91,64	92,20	6	91,69	92,30
50	91,76	91,77	5	91,75	92,41

Also ist der Endzustand ein echtes heterogenes Gleichgewicht.

In Tab. III sind die sämtlichen Versuche zusammengestellt. Die Bedeutung der einzelnen Spalten geht aus den Überschriften hervor. Nur zu Spalte 5 ist zu bemerken, daß $CdCl_2$ in Molprocenten berechnet ist aus der bekannten Zusammensetzung des Ausgangsgemisches und der gefundenen Zusammensetzung der Metallphase im Gleichgewicht. (Nach einer Berechnung, über die an anderer Stelle berichtet werden wird.)

[1]) Treadwells Lehrbuch der quantitativen Analyse 1923, S. 604.

Digitized by Google

Tabelle III.

Versuch Nr.	Ausgangsgemisch in Mol. bzw. Atomen	Atom-% Sn	Mol-% $CdCl_2$	Mol-% $CdCl_2$ ber.
1	Sn : $CdCl_2$ = 1 : 1	91,75	93,07	91,75
2	desgl.	92,20	92,91	92,20
3	desgl.	92,53	91,97	92,53
4	desgl.	92,34	92,47	92,34
5	desgl.	91,75	92,41	91,75
6	desgl.	91,69	92,30	91,69
7	desgl.	92,33	92,51	92,33
8	Sn : $CdCl_2$ = 2 : 1	94,07	—[1])	88,14
9	desgl.	94,30	—	88,60
10	desgl.	94,45	89,00	88,90
11	desgl.	94,03	88,42	88,06
12	Sn : $CdCl_2$ = 1 : 2	89,77	94,78	94,89
13	desgl.	90,35	95,77	95,13
14	desgl.	90,17	94,91	95,09
15	Sn : $CdCl_2$ = 3 : 1	95,21	—	85,63
16	desgl.	95,17	—	85,51
17	desgl.	95,12	86,12	85,36
18	Sn : $CdCl_2$ = 1 : 3	86,15	96,24	95,38
19	desgl.	87,90	96,41	95,97
20	desgl.	88,26	96,00	96,09
21	Sn : $CdCl_2$ = 4 : 1	95,58	84,66	82,32
22	desgl.	95,43	—	81,72
23	desgl.	95,74	85,07	82,96
24	Sn : $CdCl_2$ = 1 : 4	87,30	96,90	96,83
25	desgl.	86,73	97,13	96,68
26	desgl.	86,78	—	96,69
27	Cd : Sn : $CdCl_2$ = 0,163 : 1 : 4	82,92	98,98	99,11
28	Cd : Sn : $CdCl_2$ = 0,5 : 1 : 4	72,10	99,90	—
29	desgl.	71,93	99,92	—
30	desgl.	72,32	99,94	—

[1]) Die Salzphasenzusammensetzungen der Versuche Nr. 8, 9, 15, 16, 22, 26 wurden nur berechnet, da die Salzphase infolge Verspritzens zur Analyse nicht mehr zu verwenden war.

Digitized by Google

Tabelle III (Fortsetzung).

Versuch Nr.	Ausgangsgemisch in Mol. bzw. Atomen	Atom-% Sn	Mol-% $CdCl_2$	Mol-% $CdCl_2$ ber.
31	$Cd : Sn : CdCl_2 = 0{,}1 : 1 : 4$	84,05	98,18	98,11
32	desgl.	84,11	98,64	98,13
33	$Cd : Sn : CdCl_2 = 0{,}2 : 1 : 4$	82,32	99,70	99,70
34	$= 0{,}05 : 1 : 4$	86,30	97,84	97,65
35	$= 0{,}08 : 1 : 4$	85,49	98,34	98,08
36	$Sn : CdCl_2 : SnCl_2 = 4 : 1 : 1$	98,81	50,26	47,62
37	desgl.	98,97	49,14	47,94
38	$Sn : CdCl_2 : SnCl_2 = 4 : 1 : 0{,}5$	98,64	63,06	63,04
39	$= 4 : 1 : 0{,}5$	98,63	62,80	63,01
40	$= 4 : 1 : 0{,}3$	97,73	70,91	70,61
41	$= 4 : 1 : 0{,}3$	97,82	70,85	70,89
42	$= 4 : 1 : 0{,}2$	97,13	80,35	73,76
43	$= 4 : 1 ; 0{,}2$	96,99	76,44	73,30
44	$= 4 : 1 : 0{,}2$	97,76	74,57	75,87
45	$= 4 : 1 : 0{,}1$	96,90	78,95	79,64
46	$= 4 : 1 : 0{,}1$	96,78	80,10	79,20
47	$= 4 : 1 : 0{,}05$	96,57	80,84	82,17
48	$= 4 : 1 : 0{,}05$	96,52	82,93	82,00
49	$Cd : SnCl_2 = 1 : 1$	91,64	92,20	91,64
50	desgl.	91,76	91,77	91,76
51	$Cd : SnCl_2 = 0{,}0618 : 0{,}0527$	83,85	98,21	98,00

Die Fig. 1 stellt Tab. III graphisch dar. Die Gleichgewichtskurve ergibt sich als die durch die beobachteten Punkte hindurchgelegte Kurve. *A* ist der Äquivalenzpunkt, das heißt, er entspricht dem Gleichgewicht mit dem Ausgangsgemisch $Sn : CdCl_2$, oder $Cd : SnCl_2 = a : b (a = b)$. Das Kurvenstück rechts von *A* entspricht den Gleichgewichten aus den Ausgangsgemischen $Sn : CdCl_2 = a : b (a < b)$ oder $Cd : SnCl_2 = a' : b' (a' > b')$. Das Umgekehrte gilt von dem Kurvenstück links von *A*.

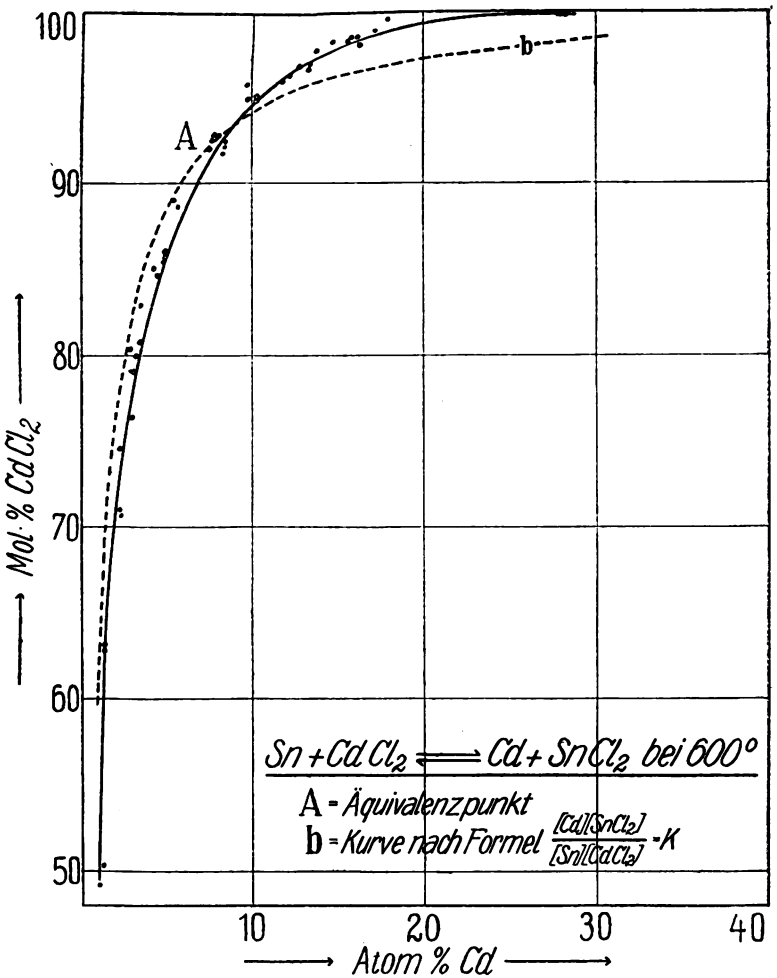
Ungültigkeit des klassischen Massenwirkungsgesetzes.

Die Ungültigkeit des idealen Massenwirkungsgesetzes läßt sich, wie bei den von Silberstein und Ganz untersuchten Systemen, auf zwei Arten, nämlich graphisch und tabellarisch, beweisen.

Digitized by Google

a) Die Formel

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = C,$$



in unserem Falle

$$\frac{[Sn]}{[Cd]} \cdot \frac{[CdCl_2]}{[SnCl_2]} = C,$$

stellt eine zur Diagonalen des Koordinatenquadrates symmetrische Kurve dar, was die gefundene Gleichgewichts-

Digitized by Google

kurve offensichtlich nicht ist. Zur Verdeutlichung der Unsymmetrie ist in der Figur eine gestrichelte Kurve *b* nach obiger Formel eingezeichnet, deren *C*-Wert aus den Konzentrationswerten von *A* berechnet ist.

b) Nach Tab. IV wurden der gefundenen ausgeglichenen Kurve in ungefähr gleichen Abständen eine Reihe von Punkten entnommen und für diese das *C* obiger Formel berechnet. Die große Abweichung der *C*-Werte untereinander beweist wiederum die Ungültigkeit des Gesetzes.

Anwendung des neuen Massenwirkungsgesetzes.[1])

Das neue, oben erwähnte Massenwirkungsgesetz in zu bequemerer Rechnung umgewandelter Form:

$$\log^{10}\frac{x}{1-x}\cdot\frac{1-y}{y}=\log^{10}K+\dot{\beta}\frac{x^2-\frac{(1-x)^2}{1+r}}{(1+rx)^2}-\dot{\beta}'\frac{y^2-\frac{(1-y)^2}{1+r'}}{(1+r'y)^2}$$

ergab für die Metallphase Sn + Cd:

$$r=\frac{b_2-b_1}{b_1}=\frac{16{,}99-14{,}08}{14{,}08}=0{,}2067\,,$$

für die Salzphase $SnCl_2 + CdCl_2$:

$$r'=\frac{b_4-b_3}{b_3}=\frac{57{,}46-55{,}55}{55{,}55}=0{,}0344\,,$$

wobei

$$b_1=\frac{\text{Atomgewicht Cd}}{\text{Schmelzpunktsdichte Cd}}=\frac{112{,}4}{7{,}98}=14{,}08\,,$$

$$b_2=\frac{\text{Atomgewicht Sn}}{\text{Schmelzpunktsdichte Sn}}=\frac{118{,}7}{6{,}988}=16{,}99\,,$$

$$b_3=\frac{\text{Molekulargewicht } CdCl_2}{\text{Schmelzpunktsdichte } CdCl_2}=\frac{183{,}32}{3{,}3}=55{,}55\,,$$

$$b_4=\frac{\text{Molekulargewicht } SnCl_2}{\text{Schmelzpunktsdichte } SnCl_2}=\frac{189{,}62}{3{,}3}=57{,}46\,.$$

Unter Zugrundelegung von r und r' wurden aus den 3 Punkten Nr. 4, 6, 10 der folgenden Tab. IV durch Einsetzung ihrer Konzentrationswerte in die Gleichung des neuen Massenwirkungsgesetzes errechnet:

$$\dot{\beta}=-4{,}2748 \qquad \dot{\beta}'=-0{,}4886 \qquad \log^{10}K=5{,}1144.$$

[1]) R. Lorenz, Beitrag zur Theorie 2: Z. a. Ch. 138 (1924), 285.

Digitized by Google

Die übrigen Zahlen der Tabelle ergaben sich nun bei Anwendung des Gesetzes auf eine Reihe von Punkten, die in ungefähr gleichen Abständen der gefundenen Gleichgewichtskurve entnommen waren. Die Kolonnen x und $1 - x$ enthalten die Molenbrüche in der Metallphase $Sn + Cd$, die Kolonnen y und $1 - y$ die Molenbrüche der mit ihr im Gleichgewicht befindlichen Salzphase $SnCl_2 + CdCl_2$. C ist die „Konstante" des alten, K diejenige des neuen Massenwirkungsgesetzes.

Tabelle IV.

Nr.	Sn x	Cd $1 - x$	$SnCl_2$ y	$CdCl_2$ $1 - y$	C	K	Mittel
1	0,750	0,250	0,002	0,998	1497,0	$192 \cdot 10^3$	
2	0,780	0,220	0,004	0,996	882,8	$164 \cdot 10^3$	
3	0,820	0,180	0,010	0,990	451,0	$136 \cdot 10^3$	
4	0,859	0,141	0,022	0,978	270,8	$130 \cdot 10^3$	
5	0,892	0,108	0,042	0,958	188,4	$126 \cdot 10^3$	
6	0,923	0,077	0,077	0,923	143,7	$130 \cdot 10^3$	$138 \cdot 10^3$
7	0,940	0,060	0,106	0,894	132,1	$135 \cdot 10^3$	
8	0,957	0,043	0,150	0,850	126,1	$144 \cdot 10^3$	
9	0,969	0,031	0,200	0,800	125,0	$144 \cdot 10^3$	
10	0,981	0,019	0,300	0,700	120,5	$130 \cdot 10^3$	

Die Größe

$$\frac{x}{1-x} \cdot \frac{1-y}{y} = C$$

müßte, wenn das „gewöhnliche" Massenwirkungsgesetz gültig wäre, konstant sein. Sie variiert aber von 1497 bis 120,5, also ungefähr um das 12fache ihres Betrages. Hingegen zeigt sich die nach dem neuen Gesetz berechnete Größe K als vollkommen befriedigend konstant. Wenn man bedenkt, daß geschmolzene Salze Flüssigkeiten sind, in denen die Konzentrationen (Anzahl der Mole im Liter) 20 bis 25fach normal sind, so dürfte die Leistungsfähigkeit der neuen Formel des Massenwirkungsgesetzes deutlich zutage treten.

Digitized by Google

(Geschlossen den 19. März 1927.)

Digitized by Google